

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA



**EXTRACCIÓN DE COMPUESTOS FENÓLICOS A PARTIR DE CÁSCARAS DE
FRUTOS CÍTRICOS DE NICARAGUA PARA LA FORMULACIÓN DE RESINA
FENÓLICA.**

TRABAJO DE DIPLOMA PRESENTADO POR:

Br. Mariela Dominga Sandoval Leyva

Br. Blanca Azucena Romero Guido

PARA OPTAR AL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

TUTOR:

Msc. Denis Escorcía

Managua, Nicaragua 2017

CARTA DEL CATEDRATICO GUIA

Estimados excelentes miembros del jurado calificador: El trabajo de tesis que tienen en sus manos titulado **“EXTRACCIÓN DE COMPUESTOS FENÓLICOS A PARTIR DE CÁSCARAS DE FRUTOS CÍTRICOS DE NICARAGUA PARA LA FORMULACIÓN DE RESINA FENÓLICA”**. La realización de este trabajo investigativo tuvo lugar en laboratorios de ingeniería química. En el que se realizó la extracción de fenoles de la cáscara de algunos de los cítricos de mayor producción en el país, tales como: naranja dulce, naranja agria, limón mandarina, limón real, limón sin semilla, limón criollo, mandarina y toronja. Dicha extracción se realizó utilizando tres disolventes distintos (acetona, metanol y hexano) a fin de mostrar el rendimiento que tienen cada uno de ellos en la extracción. Donde por un período de cuatro meses se desarrolló la implementación de los métodos de extracción utilizados, cáscara húmeda y cáscara seca teniendo un control para obtener mejor rendimiento de los fenoles. La dedicación que la Br. **Mariela Dominga Sandoval Leyva** y Br. **Blanca Azucena Romero Guido** tuvieron en el desarrollo de su trabajo fue bien continuo e incansable, que las llevó a tener resultados muy buenos y positivos como es la **FORMULACIÓN DE RESINA FENÓLICA**.

Por lo anterior expuesto y certificando la calidad y categoría del trabajo que han realizado las jóvenes tesistas solicito a ustedes la máxima calificación para este trabajo monográfico.

Aprovecho para reiterar mis más cordiales saludos y deseos de buena voluntad.

Se despide de ustedes.

Atentamente,

MPa. Denis Escorcía Morales
Profesor Guía

DEDICATORIA

Dedico este trabajo principalmente a nuestro Padre celestial creador y dador de bienes por haberme dado tantos valores, principios, dones y personas que han permitido que construya mi camino, por tanto amor que nos das en cada momento, Gracias señor.

A mi papá Domingo Antonio Sandoval Hernández, por haber estado a mi lado en todo momento, en cada dificultad. Por escucharme y haberme dado la esperanza cuando más la necesitaba siendo él una inspiración en mi vida y enseñándome que la perseverancia y la disciplina deben ser nuestros más fieles compañeros.

A mi mamá Mayra del Socorro Leyva Castillo, por creer en mí y apoyarme en cada paso y/o decisión de mi vida. Por su comprensión, amor y paciencia que me impulsó siempre a ser una mejor persona tal como lo es ella.

A mi hermano Domingo Joel Sandoval Leyva, que por sus valores, consejos, apoyo incondicional y actitud ante la vida me ha inspirado a creer en mi misma y crecer tanto como persona así también profesionalmente.

A mis familiares, tías y tíos, amistades y personas que estuvieron a mi lado en cada paso de esta difícil etapa.

A mi compañera de tesis y amiga Azucena Romero, por su apoyo, comprensión y por la oportunidad de compartir este paso tan importante de nuestras vidas no solo como compañeras si no como amigas incondicionales.

Br. Mariela Dominga Sandoval Leyva.

DEDICATORIA

Gracias Dios por concederme el don de la vida, la voluntad y la oportunidad de estudiar, por brindarme esa fortaleza de superar los obstáculos en los momentos difíciles y valorar el día a día de mi existencia. Gracias Dios porque me permitiste cumplir otro de los sueños más grandes de mi vida.

A mi madre Edda Efigenia Guido Ocampo, quien es la mujer que más he admirado, gracias por inculcarme esos principios y valores fundamentales de la vida para ser una persona de bien, por enseñarme siempre a confiar en Dios, por tu comprensión y apoyo en todas mis metas propuestas, gracias por cada segundo de tu vida que estuviste a mi lado y que aunque ya no estés sé que desde el cielo estarás feliz de verme culminar esta etapa de mi vida

A mi padre Alberto Romero Saballos, gracias por tu amor y apoyo incondicional, por estar conmigo en todas las etapas de mi vida, por proporcionarme con mucho sacrificio la oportunidad de estudiar.

A mis hermanos, por su apoyo infinito en lo largo de mis estudios y sobre todo por estar juntos en cada momento importante y a las demás personas que me brindaron la mano en el momento que lo necesite.

A mi esposo José Corea quien me ha brindado su apoyo para culminar mis estudios y a mi hija Amarilis Corea quien es la razón de mi vida y por la cual seguir adelante. Ellos son el inicio de una nueva etapa en mi vida y me han acompañado en el cierre de esta que ya estaba iniciada

A mi compañera de tesis y amiga Mariela Sandoval, por todo el tiempo compartido, por el apoyo incondicional, por su comprensión desde el comienzo de esta etapa hasta la culminación de la misma.

Br. Blanca Azucena Romero Guido.

AGRADECIMIENTO

Agradecemos en primera instancia a Dios por permitirnos la oportunidad de culminar nuestra formación profesional, de compartir y aprender de las personas que ha puesto en nuestros caminos.

A nuestro tutor Msc. Denis Escorcia por sus orientaciones y consejos en el proceso de culminación de nuestra tesis monográfica.

A Msc. Sergio Salazar, por poner a nuestra disposición su tiempo, sus consejos y algunas orientaciones durante el proceso de nuestro proyecto.

A Ing. Mauricio Gutiérrez e Ing. Juan Alonso por apoyarnos en esta investigación al poner a nuestra disposición los laboratorios de química para la realización de todos los experimentos de esta.

A todos docentes y resto de miembros de la Facultad de Ingeniería Química en general por brindarnos las enseñanzas y herramientas en la educación de la Ingeniería Química.

Con sinceridad y humildad agradecemos a todos, quienes contribuyeron de cualquier forma en la culminación de nuestros estudios.

A todos ellos, muchas gracias.

Br. Mariela Dominga Sandoval Leyva.

Br. Blanca Azucena Romero Guido.

RESUMEN

En el presente trabajo se realizó la extracción de fenoles de la cáscara de algunos de los cítricos de mayor producción en el país, tales como: naranja dulce, naranja agria, limón mandarina, limón real, limón sin semilla, limón criollo, mandarina y toronja. Dicha extracción se realizó utilizando tres disolventes distintos (acetona, metanol y hexano) a fin de mostrar el rendimiento que se logra con cada uno de ellos en la extracción.

Esto se determinó comparando una extracción en base seca y en base húmeda, además de identificar la incidencia en el rendimiento de las variables de la temperatura durante el proceso. Para la separación de los disolventes y los fenoles obtenidos se utilizó un Rota – vapor. Por otro lado, se comparó el rendimiento en la formulación de la resina fenólica con los fenoles obtenidos por disolvente, dicha formulación se llevó a cabo utilizando tres catalizadores distintos (ácido oxálico, NaOH, HCl).

Se determinaron algunas características de los frutos utilizados como los grados Brix, porcentaje de acidez, porcentaje de humedad de las cáscaras y pesos del fruto entero y sin cáscara.

En la extracción se determinó que el disolvente con mayor rendimiento fue la acetona con 79.42g en base seca y 82.10g en base húmeda para una temperatura de extracción utilizada de 25°C y 98.12g en base seca y 122.41g en base húmeda para una temperatura de extracción de 76°C; sin embargo, era la que tenía menor cantidad de aceites y el color más oscuro. El hexano obtuvo la consistencia más limpia y aceitosa de los tres; sin embargo, presentó un menor rendimiento de fenoles a pesar de que se utilizó mayor cantidad de cáscaras para la extracción, siendo sus valores obtenidos 19.06g y 27.05g en base seca y húmeda a temperatura ambiente, difiriendo en su rendimiento a una temperatura de 76°C con un rendimiento de 32.26g y 47.89g en base seca y húmeda respectivamente. Se determinó que la temperatura óptima de extracción es 76°C y la condición de materia más adecuada es utilizando cáscaras húmedas.

ÍNDICE DE CONTENIDO	Pág.
DEDICATORIA.....	iii
DEDICATORIA.....	iv
AGRADECIMIENTO.....	v
RESUMEN	vi
ÍNDICE DE CONTENIDO.....	vii
I. INTRODUCCIÓN	1
II. OBJETIVOS	3
2.1 Objetivo general	3
2.2 Objetivos específicos	3
III. MARCO TEÓRICO	4
3.1 Generalidades de los fenoles.....	4
3.1.1 Definición	4
3.1.2 Estructura	4
3.1.3 Propiedades.....	5
3.1.4 Clasificación de compuestos fenólicos	11
3.1.5 Fuente de Obtención de compuestos fenólicos	12
3.1.6 Aplicaciones de los Fenoles	14
3.2 Frutos Cítricos.....	14
3.2.1 Morfología de los cítricos	15
3.2.2 Generalidades de los cítricos.....	15
3.2.3 Composición química de los cítricos.....	18
3.3 Resina Fenólica	18
3.3.1 Generalidades	18
3.3.2 Composición	19
3.3.3 Propiedades.....	19
3.3.4 Formulación	20
3.3.5 Aplicación	21
IV. MATERIAL Y MÉTODO.....	22
4.1 Procedimiento de extracción de fenoles a partir de la cáscara de los cítricos. ...	22
4.1.1 Recepción de cítricos	22

	Pág.
4.1.2 Caracterización de la materia prima	22
4.1.3 Lavado, Pelado y Pesado	22
4.1.4 Reducción de Tamaño.....	23
4.1.5 secado	23
4.1.6 Mezclado con disolvente para su extracción	24
4.1.7 Filtración	25
4.1.8 Determinación de fenoles	25
4.1.9 Separación del disolvente de los fenoles.....	25
4.2 Formulación de la Resina Fenólica.	26
4.4 Materiales y equipos.	27
V. DISEÑO EXPERIMENTAL.....	28
5.1 Variable de respuesta	28
5.2 Ensayos a realizar.....	28
VI. PRESENTACIÓN Y DISCUSION DE RESULTADOS	29
6.1 Etapas del proceso de extracción de fenoles a partir de cáscaras de cítricos. 30	
6.2 Cantidad de fenoles obtenida por disolvente.	30
6.3 Rendimiento del proceso de extracción de fenoles.	34
6.4 Rendimiento de la resina fenólica.	35
6.5 Características para la valoración de calidad de la resina fenólica.	36
6.6 Análisis estadístico de los resultados.....	37
6.7 Balances de materia.....	38
6.7.1 Lavado.....	38
6.7.2 Pelado	39
6.7.3 Extracción.....	39
6.7.4 Filtración	40
6.7.5 Separación (rotavapor)	41
6.7.6 Formulación de resina fenólica.....	42
VII. CONCLUSIONES	45
VIII. RECOMENDACIONES.....	46
IX. BIBLIOGRAFÍA.....	47
X. ANEXOS.....	51

Lista de tablas	Pág.
Tabla 1: Propiedades organolépticas atribuidas a los compuestos fenólicos	10
Tabla 2: Clasificación de compuestos fenólicos según su grado de complejidad, nombre y estructura	12
Tabla 3: Composición química de los cítricos	18
Tabla 4: Aplicaciones de la resina fenólica y su uso en los países de mayor consumo.	21
Tabla 5: Materiales y equipos	27
Tabla 6: Factores y dominio experimental durante la etapa de extracción	28
Tabla 7: Plan de experimentación y respuesta para la extracción de fenoles de las cáscaras de cítricos	28
Tabla 8: Pesos promedios de los frutos cítricos	29
Tabla 9: Cantidad de fenoles extraídos por disolvente	30
Tabla 10: Pesos de fenoles extraídos por cítrico utilizando cáscaras secas y frescas según cada disolvente.	32
Tabla 11: Rendimiento de extracción de fenoles para cada cítrico utilizando cáscaras secas y húmedas a dos temperaturas distintas.	33
Tabla 12: Rendimiento de la extracción de fenoles para cáscaras secas y húmedas	34
Tabla 13: Peso obtenido de resina según cada disolvente para el método 1	35
Tabla 14: Rendimiento de la resina fenólica para método de formulación 1	35
Tabla 15: Peso obtenido de resina según cada disolvente para método 2	36
Tabla 16: Rendimiento de la resina obtenida para método 2	36
Tabla 17: Características de la resina por disolvente	36
Tabla 18: Análisis estadísticos para los resultados de las seis pruebas realizadas	37

	Pág.
Tabla 19: Análisis estadístico para los resultados de la segunda prueba piloto	37
Tabla 20: Pesos de la fruta antes y después del lavado y balance	38
Tabla 21: Pesos de la fruta antes y después del pelado y balance	39
Tabla 22: Balances de extracción	40
Tabla 23: Balances de la etapa de filtración	41
Tabla 24: Balances de la etapa de separación (Rota - vapor)	42
Tabla 25: Balance de la formulación de la resina fenólica	43

Lista de Figuras	Pág.
Figura 1: Ejemplos de nombres de algunos fenoles y sus estructuras	5
Figura 2: Representación de los enlaces de hidrógeno en fenoles	6
Figura 3: Reacción de la formación de fenolato o fenóxido	7
Figura 4: Reacción general de la formación de fenoles en ésteres	7
Figura 5: Reacción completa de la formación de fenoles en ésteres	7
Figura 6: Reacción general de la formación de éteres a partir de fenoles	8
Figura 7: Reacción completa de la formación de éteres a partir de fenoles	8
Figura 8: Ejemplo de Reducción en fenoles	8
Figura 9: Ejemplo de Reacción de halogenación en fenoles	9
Figura 10: Ejemplo de reacción de nitración en fenoles	9
Figura 11: Ejemplo de Reacción de Sulfonación en fenoles	9
Figura 12: Pesa utilizada en el proceso y envase utilizado para el lavado de las cáscaras	23
Figura 13: Procesador utilizado y tamaño al que se procesó la cáscara	23
Figura 14: Secador usado en el proceso y algunas cáscaras sometidas a esta etapa (secado).	24
Figura 15: Envases utilizados para conservar el extracto fenólico	25
Figura 16: Rota – vapor utilizado en la etapa de separación del proceso	26
Figura 17: Resina fenólica obtenida del extracto fenólico obtenido de la extracción con el disolvente metanol	26

I. INTRODUCCIÓN

La producción de cítricos en Nicaragua genera 24.5 millones de dólares anuales y está a cargo de 11 077 productores, en una superficie aproximada de 16 500 hectáreas según un estudio realizado en el año 2014; demostrando a su vez que esta industria genera gran cantidad de empleos y además debido a que estos frutos son de agradable sabor y valor nutricional se comercializan en forma de zumo fresco, pasteurizado, mermeladas o jaleas, entre otros (Blandón, 2014).

Este rubro genera 4 400 empleos, 1 650 directos y 2 750 indirectos, según MAGFOR en un estudio que realizó (Ganadería, 2013) ordenando crear una Comisión Nacional Fitosanitaria de Cítricos, integrada por productores, asociaciones, instituciones de Gobierno, comercializadores y otros sectores vinculados a la citricultura para que formulen y ejecuten un plan de desarrollo estratégico para ese producto puesto que han determinado que estos frutos juegan un papel importante en la economía y desarrollo del país.

Según El Nuevo Diario, el cultivo de naranjas ocupa el 80% de la producción total de cítricos en Nicaragua, mientras que el 10% corresponde a las mandarinas, el 7% a la de limones y el 3% a otros productos (Lacayo, 2013).

La importancia que tienen los cítricos como cultivo de consumo interno impulsa a la realización de estudios dirigidos al aprovechamiento de sus desechos, los cuales nos permitirán aportar un gran porcentaje a la disminución de contaminantes al ambiente, así como al aumento de la economía nacional y proporcionar alternativas de procesamiento de dichos desechos a los productores locales. El crecimiento que a nivel nacional ha experimentado la producción de cítricos así como la demanda insatisfecha que debe ser cubierta con la importación del jugo de estos cítricos como por ejemplo la naranja, muestra que el cultivo de este alimento está en vías de crecer sostenidamente tanto en la producción como en el consumo según un estudio realizado por la prensa en Nicaragua (Rivera, 2012) los productores están sembrando a gran escala estas frutas ya que poseen gran demanda para la extracción del jugos o en su utilización como aditivos.

La revisión bibliográfica realizada para desarrollar el presente estudio demostró que hay mucha información sobre aspectos agronómicos tales como el manejo y zonas de cultivo, consumo, temporadas de cosecha, rendimiento, enfermedades y almacenamiento, entre otros; sin embargo, la información sobre el procesamiento de los frutos a nivel industrial es escasa o casi inexistente a pesar de ser un cultivo de gran importancia en el país por ser esta una zona de frutos tropicales (Rivera, 2012). El país carece además de plantas de extracción de fenoles, así también, se ha investigado la existencia de alguna investigación referente a este tema, pero no se han encontrado registros en algunas de las Universidades del país por lo que este pretende ser un proyecto innovador en el país dirigido a pequeños

emprendedores que quieren iniciar alguna empresa o a inversionistas que quieran hacer crecer el desarrollo económico del país.

El presente trabajo investigativo tiene como objetivo evaluar la extracción de fenoles a partir del residuo y/o cáscara de las diferentes variedades de cítricos a nivel de laboratorio proponiendo a su vez como alternativa de producción la formulación de resina fenólica. Para la extracción de los fenoles se utilizarán solventes tales como: acetona, metanol y hexano. Posteriormente se realizará un proceso de determinación de fenoles y luego un proceso de cuantificación de estos. Aunque la cáscara de cítricos representa una buena fuente de estos compuestos, en muchos casos son desperdiciados, por lo que en esta investigación se busca evaluar diferentes tratamientos para la extracción de los compuestos fenólicos contenidos en la cáscara de varios cítricos del país, los cuales podrán ser utilizados en diversas industrias o incluso como antioxidantes; sin embargo, nosotras nos hemos enfocado en la formulación de resina fenólica para que esta a su vez pueda ser desarrollada en la industria de plásticos.

II. OBJETIVOS

2.1 Objetivo general

Extraer compuestos fenólicos de los residuos de cáscara de las variedades de cítricos que se producen en Nicaragua para la formulación de resina fenólica.

2.2 Objetivos específicos

- Establecer las etapas de extracción de compuestos fenólicos a partir de cáscaras de cítricos (Naranja dulce, Naranja agria, Limón mandarina, Limón real, Limón sin semilla, Limón criollo, Mandarina, toronja) a escala de laboratorio.
- Comparar el rendimiento de los compuestos fenólicos extraídos utilizando los disolventes: metanol, acetona y hexano de las distintas variedades de cítricos según su temporada.
- Formular resina fenólica mediante la reacción del extracto o compuestos fenólicos obtenidos con formaldehído para su utilización en la industria de adhesivos.
- Identificar las propiedades químicas y físicas de la resina fenólica

III. MARCO TEÓRICO

3.1 Generalidades de los fenoles.

3.1.1 Definición

Los fenoles son compuestos aromáticos que se caracterizan por tener uno o varios grupos hidroxilo unidos directamente al anillo aromático. Además, por lo general, se nombran como derivados del miembro más sencillo de la familia, el fenol. Aunque, en ocasiones esta nomenclatura se reduce a los hidroxicompuestos (Potatov, 1979).

Esta definición incluye los fenoles di y trihídricos, los ácidos hidrobenczoicos, nitrofenoles, clorofenoles, aminofenoles, metoxifenoles, fenoxifenoles, alquilfenoles, derivados de núcleos aromáticos condensados (naftoles) y algunos productos resultantes de la degradación de los plaguicidas. Sin embargo, las propiedades de cada uno de estos compuestos químicos dependen de la naturaleza de los grupos sustituidos en el anillo bencénico, añadiendo que del total de los compuestos fenólicos aproximadamente el 4% son producidos naturalmente y el 96% restante son de origen sintético (Campos, 2009)

3.1.2 Estructura

Los fenoles son compuestos orgánicos formados por C, H y O, y difieren de los alcoholes en que tienen el grupo oxhidrilo unido directamente a un anillo aromático: Ar-OH. El grupo Ar (arilo) puede ser fenilo, fenilo sustituido o algún otro grupo arilo como por ejemplo un naftilo (radical derivado del naftaleno). Por lo general, los fenoles se nombran como derivados del miembro más sencillo de la familia, el fenol (Autino, Romanelli, & Ruíz, 2013).

Su estructura se ha utilizado para diseñar derivados con mayor actividad antibacteriana y menor toxicidad, sustituyendo hidrógenos del anillo bencénico por radicales alquílicos o halógenos.

Estructura: C_6H_5OH .

Los metilfenoles reciben el nombre especial de cresoles, y otros reciben nombres particulares conservados por la IUPAC. Veamos algunos ejemplos:

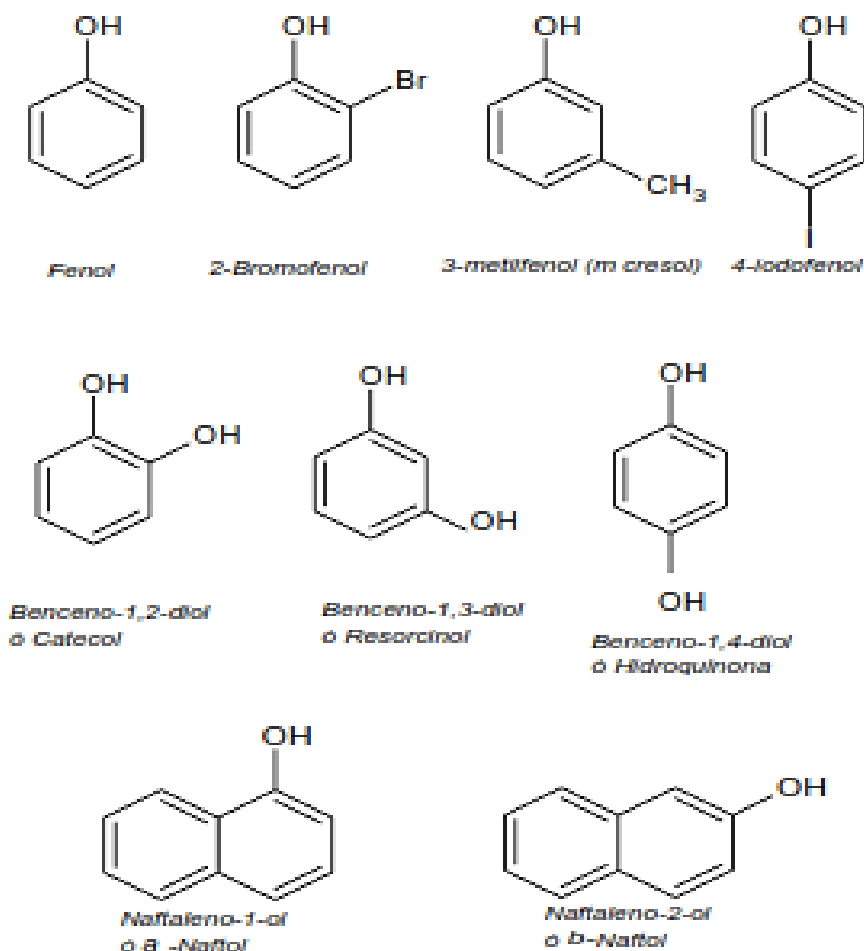


Figura 1: Ejemplos de nombres de algunos fenoles y sus estructuras (Autino, Romanelli, & Ruíz, 2013, pág. 207)

3.1.3 Propiedades

3.1.3.1 Propiedades Físicas

Los fenoles más simples son generalmente líquidos o sólidos de bajo punto de fusión y puntos de ebullición elevados, debido a que forman –al igual que los alcoholes– enlaces de hidrógeno.

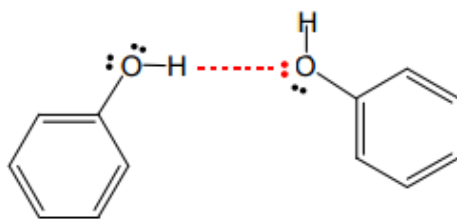


Figura 2: Representación de los enlaces de hidrógenos en fenoles (Autino, 2013, pág. 208).

El fenol es poco soluble en agua (9 gramos en 100 gramos de agua) debido también a la formación de puentes de hidrógeno con ella, aun poseyendo una importante porción no polar en su estructura.

Resulta importante de destacar el caso del 2-nitrofenol. El mismo posee propiedades marcadamente diferentes a las correspondientes a sus isómeros, el 3-nitrofenol y el 4-nitrofenol: Tiene bajos puntos de fusión y de ebullición, y escasa solubilidad en agua. Estas diferencias pueden ser atribuidas a que el 2-nitrofenol forma un enlace de hidrógeno intermolecular como se representa en la siguiente figura; lo cual dificulta en gran medida la formación de enlaces de hidrógeno intermoleculares con otras moléculas de fenol, y también con el agua.

3.1.3.2 Propiedades Químicas

Las reacciones de los fenoles están asociadas a la reactividad de la parte aromática y el grupo hidroxilo. La reactividad respecto a los alcoholes es distinta. Las principales reacciones son: formación de fenolatos, ésteres y éteres, y sustitución electrofílica aromática.

a. Reacciones ácidas (del grupo hidroxilo)

1. Formación de fenolatos

En la reacción, se produce la ruptura del enlace (O-H) para formar una sal llamada fenolato o fenóxido en presencia de hidróxidos diluidos.

Ejemplo:

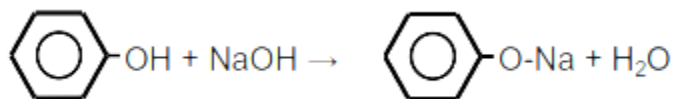


Figura 3: Reacción de la formación de fenolato o fenóxido (P. R. & R. Pérez, Agosto, 2012)

2. Formación de ésteres

En presencia de cloruros de acilo o anhídridos de ácido los fenoles producen ésteres. La reacción general es:

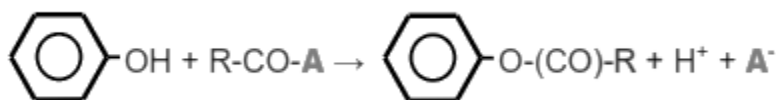


Figura 4: Reacción general de la formación de fenoles en ésteres (P. R. & R. Pérez, Agosto, 2012, pág. 144)

Donde A, es un grupo (-CO-R') o un halógeno. Ejemplo:

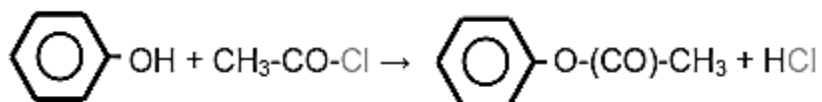


Figura 5: Reacción completa de la formación de fenoles en ésteres (P. R. & R. Pérez, Agosto, 2012, pág. 145).

3. Formación de éteres

La reacción se efectúa a partir de un fenóxido o fenolato, en presencia de un halogenuro de alquilo. Esta reacción es una de las más importantes en laboratorio para la obtención de éteres (Potatov, 1979), si se utiliza un alcóxido o un fenolato de sodio recibe el nombre de síntesis de Williamson. La reacción general para la formación de un éter es:

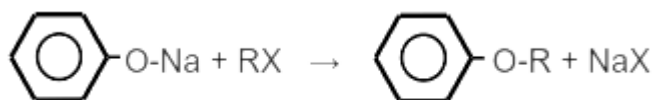


Figura 6: Reacción general de la formación de éteres a partir de fenoles.

Ejemplo:

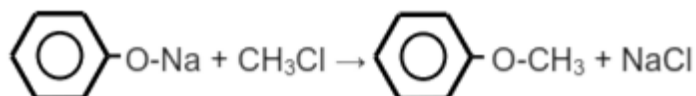


Figura 7: Reacción completa de la formación de éteres a partir de fenoles.

b. Reducción

Los fenoles son relativamente estables a los agentes reductores (De la Torre Jaramillo, 1995). Sin embargo en ciertas condiciones de temperatura y presión pueden dar productos de reducción. Ejemplo: cuando se trata un fenol con polvo de Zn el grupo hidroxilo se reduce, formando el hidrocarburo correspondiente (Potatov, 1979, pág. 200), la reacción es:

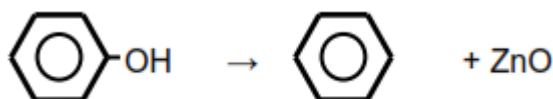


Figura 8: Ejemplo de reducción en fenoles.

c. Reacciones de sustitución electrofílica aromática

Los fenoles presentan reacciones de sustitución con agentes electrofílicos. Debido al grupo hidroxilo los sustituyentes se orientarán principalmente a las posiciones orto y para. Las principales reacciones son la halogenación, nitración y sulfonación.

1. Halogenación

En esta se producen derivados tri, di o mono-halogenados de acuerdo a las condiciones de reacción. Los fenoles no reaccionan con los halogenuros de hidrógeno para producir derivados halogenados.

Ejemplo:

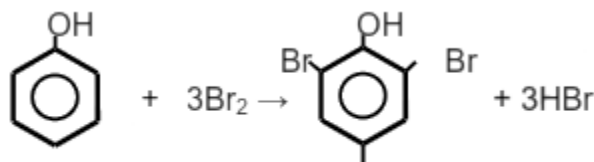


Figura 9: Ejemplo de reacción de halogenación en fenoles (P. R. & R. Pérez, Agosto, 2012, pág. 145).

2. Nitración

En contacto con ácido nítrico, los fenoles producen mezclas de isómeros 1,2 y 1,4 de nitrofenoles (la reacción tiene un bajo rendimiento, ya que el ácido tiende a oxidar al fenol).

Ejemplo:

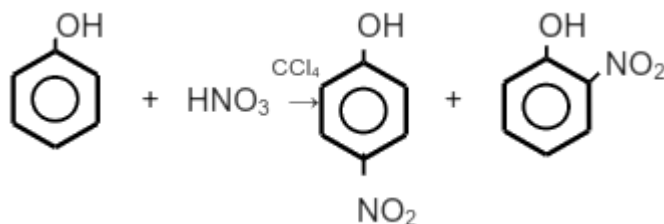


Figura 10: Ejemplo de reacción de Nitración en fenoles (P. R. & R. Pérez, Agosto, 2012, pág. 146).

3. Sulfonación

En contacto con ácido sulfúrico concentrado, los fenoles producen mezclas de isómeros 1,2 y 1,4 de derivados hidroxibencensulfónicos.

Ejemplo:

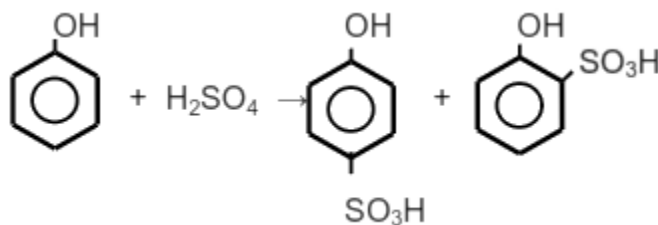


Figura11: Ejemplo de Reacción de Sulfonación en fenoles (P. R. & R. Pérez, Agosto, 2012, pág. 146).

3.1.3.3 Propiedades Organolépticas

Los compuestos fenólicos tienen su origen en el mundo vegetal. Son unos de los principales metabolitos secundarios de las plantas y su presencia en el reino animal se debe a la ingestión de éstas. Los fenoles son sintetizados de novo por las plantas y son regulados genéticamente, tanto a nivel cualitativo como cuantitativo, aunque a este nivel también existen factores ambientales.

Los fenoles se encuentran casi en todos los alimentos de origen vegetal (tabla 1). Son alimentos ricos en fenoles la cebolla, el té, el vino tinto, el cacao, el aceite de oliva virgen, etc. Estas sustancias influyen en la calidad, aceptabilidad y estabilidad de los alimentos, ya que actúan como colorantes, antioxidantes y proporcionan sabor. Así, por ejemplo, las aceitunas contienen compuestos fenólicos que pasan en pequeña proporción al aceite durante el período de extracción. El aceite de oliva virgen es casi el único aceite que contiene cantidades notables de sustancias fenólicas naturales, ya que el resto de aceites comestibles al consumirse refinados pierden estos compuestos. Por este motivo, el aceite de oliva virgen posee un sabor característico imperceptible en el aceite refinado (OFFARM, Junio 2004).

Color

Como las antocianidinas responsables de los tonos rojos, azules y violáceos de muchas frutas, hortalizas y derivados: fresas, ciruelas, uvas, berenjena, col lombarda, rábano, vino tinto, etc.

Sabor amargo

Como las flavonas de los cítricos (naringina del pomelo, neohesperidina de la naranja) o la oleuropeína en las aceitunas.

Astringencia

Como las proantocianidinas (taninos condensados) y os taninos hidrolizables, por ejemplo el vino.

Aroma

Fenoles simples como el eugenol en los plátanos.

Tabla 1: Propiedades organolépticas atribuidas a los compuestos fenólicos (OFFARM, Junio 2004)

3.1.4 Clasificación de compuestos fenólicos

Los fenoles naturales presentan las mismas características de los fenoles sintético, lo que diferencia es que los naturales no son tóxicos y tiene una variedad de aplicaciones en diferentes áreas. En vista de que son naturales tienen un principio activo que los caracteriza. Son:

- Sustancias responsables de la actividad biológica de un medicamento.
- En las plantas medicinales puede ser una sola sustancia o un grupo de sustancias químicamente relacionadas.

La mayoría de productos naturales aromáticos de las plantas, pigmentos, etc. son fenoles naturales, como la vainillina y el eugenol. Los fenoles son compuestos ampliamente distribuidos en la naturaleza, entre los principales compuestos fenólicos naturales se encuentran:

1. Los derivados del ácido gálico (taninos: condensados e hidrolizables).
2. Los flavonoides (catequinas, leucoantocianinas, flavanonas, flavanoles, flavonas, antocianinas, flavonoles, chalconas, dihidrochalconas, auronas, isoflavonas).

Los polifenoles se pueden clasificar de muchas maneras debido a su diversidad estructural. Según su estructura química se establecen dos grandes grupos: no flavonoides y Flavonoides.

a) No Flavonoides: entre ellos hay dos subgrupos:

- Estilbenos: Los Estilbenos se encuentran en muchas plantas, ellas producen compuestos tóxicos que contribuyen al bloqueo de atacantes locales y agentes patógeno.
- Ácidos fenoles: derivados del ácido benzoico C6-C1 y derivados del ácido cinámico C6-C3.

b) Flavonoides (C6-C3-C6): Formados por 2 grupos bencénicos unidos por un puente tricarbonado.

Subgrupos:

- Antocianos.
- Flaconas, flavononas, flavanoles y flavanonoles.
- Flavanoles, taninos condensados y lignanos (OFFARM, Junio 2004).

Clasificación de los compuestos fenólicos según
su grado de complejidad.

C_6	Fenoles simples
$C_6 - C_1$	Ácidos Benzoicos y relacionados
$C_6 - C_2$	Acetofenonas, ácidos fenilacéticos
$C_6 - C_3$	Fenilpropanoides y relacionados
$C_6 - C_3$	Cumarinas y relacionados
$C_6 - C_3 - C_6$	Flavonoides y derivados
$C_6 - C_1 - C_6$	Benzofenonas y estilbenos
$C_6 - C_2 - C_6$	Xantonas
$(C_6 - C_3)_n$	Lignanós, ligninas

Tabla 2: Clasificación de compuestos fenólicos según
su grado de complejidad, nombre y estructura.

3.1.5 Fuente de Obtención de compuestos fenólicos

3.1.5.1 Fuentes Naturales

Los fenoles son compuestos ampliamente distribuidos en la naturaleza, estos pueden extraerse de árboles, frutos, semillas, raíces, hojas y flores.

a) Taninos

Los taninos se encuentran en gran cantidad en árboles; también se encuentra en mayor o menor cantidad, en el interior de todas las plantas. Se encuentran en los poros de la superficie de la madera, y cuando se disuelven en agua y se oxigenan con el aire, se pigmentan debido al "flobágeno" que contienen, oscureciéndose a marrón oscuro. En los alimentos los taninos son de sabor áspero y amargo; suelen acumularse en raíces y cortezas de plantas y frutos, así como en sus hojas, aunque en menor proporción.

También están presentes en otros alimentos como el té, el café, las espinacas, las pasas negras y algunas frutas como la granada, los caquis, el membrillo o la manzana; en la granada, la corteza y los tabiques internos son las partes del fruto

con más cantidad de taninos. El método de Extracción o método de aprovechamiento puede ser de Cortezas y Raíces (Toapanta, 2010).

El vino tinto es rico en taninos, esta sustancia es la responsable de la mayoría de los efectos beneficiosos del vino tinto. Consumir vino tinto de forma moderada (dos vasitos pequeños al día) es beneficioso para la salud cardiovascular. El té (té negro y té verde), el café tienen también taninos. Las pasas negras así como también las Granadas (en el interior de la fruta, su corteza, tabiques internos son fuentes de taninos). Con su corteza se preparan infusiones para tratar la diarrea. Su consumo está indicado en diarreas infecciosas, cólicos intestinales, flatulencia (exceso de gases) y estómago delicado. Los caquis (en su pulpa), el membrillo, las espinacas, las manzanas (cuando se oscurece la pulpa de una manzana pelada, ahí aparecen los taninos). Así tenemos que la manzana verde tomada con su piel tiene buen efecto laxante. Y la pulpa oscurecida de la manzana tiene por el contrario efectos anti diarreicos (Ramírez, 2011).

b) Flavonoides:

Los flavonoides se encuentran en frutas, verduras, semillas y flores, así como en cerveza, vino, té verde, té negro y soja, los cuales son consumidos en la dieta humana de forma habitual y también pueden utilizarse en forma de suplementos nutricionales, junto con ciertas vitaminas y minerales. Los flavonoides se encuentran también en extractos de plantas como arándano, ginkgo biloba, cardo, mariano (Pérez & Martínez, 2001).

Los flavonoides se ubican principalmente en las hojas y en el exterior de las plantas, apareciendo 7 sólo rastros de ellos en las partes de la planta por encima de la superficie del suelo. El vino tiene un alto contenido en compuestos polifenólicos, aproximadamente se conocen unos 500, la mayoría de los cuales provienen de la uva y del proceso fermentativo. En la uva estas moléculas se localizan en la piel, especialmente en las células epidérmicas, y en las pepitas. Su cantidad y tipo depende principalmente de la variedad de la vid, del clima, del terreno y de las prácticas de cultivo.

La cerveza también contiene importantes cantidades de flavonoides entre los que destacan los polihidroxiflavanos (catequina y epicatequina), los antocianógenos (leucocianidina o leucopelargonidina) y los flavonoles (grupo de quercitinas: kaempferol o mirecitina).

Se han identificado más de 5 000 flavonoides, entre los que se pueden destacar:

- Citroflavonoides: quercitina, hesperidina, rutina, naranjilla y limoneno. La quercitina es un flavonoide amarillo-verdoso presente en cebollas, manzanas, brócoles, cerezas, uvas o repollo rojo. La hesperidina se encuentra en los hollejos

de las naranjas y limones. La naranjina da el sabor amargo a frutas como la naranja, limón y toronja, y el limoneno se ha aislado del limón y la lima.

- Flavonoides de la soja o isoflavonoides: están presentes en los alimentos con soja tales como porotos, tofu, tempeh, leche, proteína vegetal texturizada, harina, miso. Los dos más conocidos son la genisteína y la daidzeína.
- Proantocianidinas se localizan en las semillas de uva, vino tinto y extracto de corteza del pino marino.
- Antocianidinas: son pigmentos vegetales responsables de los colores rojo y rojo-azulado de las cerezas.
- Ácido elágico: es un flavonoide que se encuentra en frutas como la uva y en verduras.
- Catequina: el té verde y negro son buenas fuentes.
- Kaemferol: aparece en puerros, brócoles, rábano, endibias y remolacha roja.

3.1.6 Aplicaciones de los Fenoles

Como sustancia pura, el fenol se utiliza como base en la preparación de jabones bactericidas, desinfectante, antiséptico, anestésico, disolvente en procesos de refinación e intermediario en la industria petroquímica.

Sin embargo, su mayor uso es la producción de resinas fenólicas como las resinas de fenol-formaldehído (baquelita); también es utilizado para la producción de resinas epoxi ya que al reaccionar con acetona puede ser convertido en bisfenol A, un monómero propio de este tipo de resinas. Por otro lado, el fenol puede ser convertido en xilenoles, alquilfenoles, clorofenoles, anilina, y otros productos intermedios secundarios en la producción de tensoactivos, fertilizantes, explosivos, pinturas, removedores de pintura, textiles, caucho, plastificantes, antioxidantes, y agentes de curado, al mismo tiempo que es parte fundamental en la producción de polisulfona, poliéster, nylon 6 y nylon-6,6 siendo un elemento para la síntesis de productos farmacéuticos, tales como, por ejemplo, aspirina (SILVA, 2012).

3.2 Frutos Cítricos

El fruto de los cítricos se denomina hesperidio, las frutas cítricas se definen como los tres géneros de la familia Rutaceae: Citrus, Fortunella y Poncirus, los dos últimos no tienen valor comercial, por lo que el género Citrus es el que representa mayor importancia económica.

Clasificación científica:

Reino: Plantae

Familia: Rutaceae

Género: Citrus

Actualmente, los frutos cítricos crecen en todas las regiones del mundo donde el clima no sea muy severo durante el invierno y existan condiciones favorables de suelo (Weier, 1979).

3.2.1 Morfología de los cítricos

Las frutas cítricas están compuestas de tres diferentes partes morfológicas:

- Epicarpio: Porción externa de la cáscara, también se le conoce como flavedo, aquí se encuentran los carotenoides, las glándulas oleosas que contienen los aceites esenciales característicos de cada cítrico.
- Mesocarpio; Se localiza inmediatamente debajo del epicarpio, también se le llama albedo. Es una capa blanca esponjosa que varía en espesor en los diferentes tipos de cítricos. Esta capa cubre completamente al endocarpio, el cual es la porción comestible de los cítricos. Ambos, el flavedo y el albedo conforman el pericarpio, comúnmente conocido como la corteza o cáscara de la fruta.
- Endocarpio: La parte comestible de las frutas cítricas, está compuesta por muchos segmentos, dentro de los cuales se encuentran las vesículas de jugo.

Los diversos constituyentes químicos están distribuidos a lo largo de varios tejidos, algunos se concentran más en unos tejidos que en otros. Por ejemplo, los flavanones glicosídicos se encuentran en mayor concentración en el albedo que en las vesículas de jugo o el flavedo. El albedo es rico en celulosa, hemicelulosa, lignina, sustancias pecticas y compuestos fenólicos. La limonina (compuesto amargo), es más alto en las semillas y membranas. Los azúcares están bien distribuidos en las células de todos los tejidos, pero las células del jugo almacenan la mayor cantidad de azúcares en las vacuolas, así como compuestos nitrogenados, lípidos, compuestos fenólicos, vitaminas y sustancias inorgánicas (Rivera, 2012).

3.2.2 Generalidades de los cítricos

Según estudios realizados el origen de los cítricos se encuentra en las regiones subtropicales y tropicales de Asia oriental y se han ido introduciendo en todas las regiones del mundo que presenten clima cálido (Morales, 2013). Las frutas cítricas han alcanzado gran aceptación y demanda, por lo que su producción ha aumentado aceleradamente.

Nicaragua es uno de los países que ha experimentado tanto el crecimiento en la producción de cítricos como la demanda insatisfecha que debe ser cubierta con la importación del jugo de estos frutos; por tal motivo los productores están produciendo a gran escala las antes mencionadas (Rivera, 2012). Aparte es

importante mencionar que los productores de jugo de cítricos no utilizan los desechos del fruto tales como la cáscara, la cual se utilizó como materia prima para la extracción de fenoles.

3.2.2.1 Naranja

Es una especie subtropical. El factor limitante más importante es la temperatura mínima, ya que no tolera las inferiores a -3°C. No tolera las heladas, ya que sufren tanto las flores y frutos como la vegetación, que pueden desaparecer totalmente.

No presenta reposo invernal, sino una parada del crecimiento por las bajas temperaturas. Necesita temperaturas cálidas durante el verano para la correcta maduración de los frutos. Necesitan suelos permeables y poco calizos y un medio ambiente húmedo tanto en el suelo como en la atmósfera según estudios realizados por MAGFOR

Las principales variedades de naranja que crecen alrededor del mundo se pueden clasificar en dos principales especies comerciales:

1. Naranjas Dulces (*C. sinensis*); Que se subdividen en naranja común, naranja Navel, naranja roja y naranja no ácida. La naranja común representa el grupo principal dentro de las frutas cítricas comerciales. Dentro la naranja común, la variedad más importante a nivel mundial es la naranja Valencia, pues se adapta a una gran variedad de climas y condiciones hortícolas.
2. Naranjas Agrias (*C. aurantium*); La principal variedad de esta especie es la naranja Seville, son frutos con un jugo demasiado agrio y son poco comestibles, pero se utilizan para la elaboración de mermeladas o de infusiones o medicinas naturales debido a las propiedades benéficas a la salud que se le han atribuido.

La producción de naranja y su industrialización en Nicaragua es factible, valiosa y necesaria para la agroindustria y se ha llegado a considerar como imprescindible a nivel mundial (MAGFOR, ficha técnica del cultivo de naranja, 2014)

3.2.2.3 Mandarina

Recibe también en algunos casos el nombre de Tangerina. En las regiones tropicales la calidad del fruto es muy variable, dependiendo de los microclimas y de la altitud. La producción es casi continua a lo largo del año y es destinada principalmente al mercado fresco. (MAGFOR, cultivo de mandarina, 2014). En áreas semitropicales los frutos tienen una característica intermedia: son muy jugosos, con un elevado contenido en azúcares y pueden ser destinados tanto al consumo en fresco como a la elaboración de jugo.

Es más resistente al frío y más tolerante a la sequía que la naranja, pero los frutos son sensibles. El factor limitante es la temperatura mínima, ya que no tolera las inferiores a 3°C pues la temperatura determina el desarrollo vegetativo, floración, cuajado y calidad de los frutos. Necesitan suelos permeables y poco calizos y un medio ambiente húmedo tanto en el suelo como en la atmósfera

3.2.2.4 Limones

Los limones son frutas cítricas ácidas que difieren de las otras variedades de cítricos en cuanto a que típicamente se consumen con otras comidas.

El limón se produce generalmente en climas más fríos y también se adapta a climas secos, los cuales se encuentran en diferentes variedades.

Se encuentra en el mercado todo el año, pero abunda más de septiembre a febrero. Es jugoso y ácido, tiene mucha vitamina C y su forma es ovalada o redonda. Además, es ideal como condimento natural. Posee propiedades nutricionales, también previene el apareamiento del cáncer y ayuda a evitar problemas de circulación de la sangre (MAGFOR, ficha técnica del cultivo de limón, 2014).

3.2.2.5 Toronja

La toronja viene del oeste de la India, es un híbrido, del que no se conoce con exactitud su origen, aunque numerosas investigaciones señalan que se trata de un cruce natural entre el naranjo dulce y el pomelo (una especie diferente) producido en Barbados, en las Indias Occidentales. Su nombre científico es *C. paradisi* y hoy en día, el cultivo de este fruto se lleva a cabo en numerosos países tropicales y subtropicales. (Blanco M. E., 2010)

En Centroamérica, la toronja no es muy apetecida por su acidez. La toronja prospera en un clima subtropical cálido. Las diferencias de temperatura afectan la duración entre el tiempo de floración y la maduración de la fruta. La humedad contribuye a la delgadez de la piel, mientras que en climas áridos la cáscara es más gruesa y áspera y, como cabía esperar, el contenido de jugo es más bajo. Bajas temperaturas invernales resultan también en piel más gruesa en el año siguiente e incluso afectan la forma de fruta.

En general, el cultivo de la toronja es similar a la de la naranja, salvo que el espaciamiento necesario es más amplio.

La toronja está sujeta a la mayoría de las plagas que atacan a la naranja, incluyendo las moscas de la fruta del caribe y el Mediterráneo. Además de los tratamientos en frío, se ha estudiado la irradiación como método de desinfección, pero no ha sido autorizado para el tratamiento de cítricos.

3.2.3 Composición química de los cítricos

Componente

1. Agua
2. Azúcares reductores
3. Sacarosa
4. Ácidos
5. Sustancias nitrogenadas
6. Lípidos

Vitaminas	Vitamina C Vitamina B6 Tiamina Riboflavina Biotina Niacina
Micronutrientes	Magnesio Calcio Zinc Carotenos
Flavonoides	Flavanonas glicosídicas Flavanonas polimetoxiladas
Pectina	

Tabla 3: Composición química de los cítricos (Blanco, 2010).

3.3 Resina Fenólica

3.3.1 Generalidades

Otros nombres con los cuales se suele denominar a las resinas fenol formaldehído o resinas fenólicas son: fenoplastos, resinas formofenólicas o simplemente resinas fenólicas. Las resinas fenólicas se utilizan principalmente en la producción de placas de circuitos. Son más conocidos sin embargo, para la producción de productos moldeados incluyendo bolas de billar, encimeras de laboratorio y como recubrimientos y adhesivos. En forma de baquelita, son consideradas las primeras resinas sintéticas comerciales (López, 2013).

Los resoles acuosos consisten de fenol y formaldehído en relaciones molares de 1:1.5 – 2.5. La reacción es llevada a cabo de modo que se obtenga bajas cantidades de fenol y formaldehído libre. Un contenido residual bajo es de mucha ayuda al

momento de manejar y minimizar la emisión de los monómeros durante el proceso de espumado. Hidróxido de sodio o hidróxidos alcalinos son usados como catalizadores. La condensación es conducida a temperaturas entre 60-90°C. El contenido de sólidos de la resina y la viscosidad son ajustados por destilación (Gardziella, 2000).

3.3.2 Composición

Las resinas fenólicas son polímeros termorrígidos que se obtienen por la reacción entre el fenol y el formaldehído, explicando a su vez que si esta reacción se lleva a cabo en medio alcalino y con una relación molar formaldehído/fenol (F/Ph) entre 1 y 3, se denominan resoles.

Esta reacción entre fenol y formaldehído se da en presencia de un catalizador básico. Las condiciones de temperatura y de pH bajo las cuales se llevan a cabo las reacciones de fenol y formaldehído tienen un profundo efecto en las características de los productos resultantes. Generalmente las industriales llevan la siguiente secuencia para la formulación de esta resina: adición de formaldehído al fenol, crecimiento de la cadena o formación del prepolímero y finalmente el entrecruzamiento o reacción de curado (Poljanšek & Krajnc, 2005).

3.3.3 Propiedades

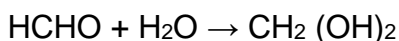
Su estructura molecular y las propiedades dependen de muchos factores relacionados con la formación del prepolímero y las reacciones de curado como: la relación molar F/Ph, tipo y cantidad de catalizador, pH y temperatura. La influencia de estos parámetros durante la síntesis y curado fue ampliamente estudiado por diversas técnicas.

Además las resinas fenólicas son materiales resistentes al fuego con baja emisión de humos y de baja toxicidad que por lo tanto exhiben características muy favorables como retardantes de llama bajo condiciones de fuego (Rubio, 2002). El análisis de la estructura molecular y de la alta densidad de entrecruzamiento de las resinas fenólicas completamente curadas es útil para entender su alta resistencia a la llama y la de sus compuestos. La degradación de las resinas fenólicas hasta temperaturas de 1000 °C ha sido estudiada y se encontró que a temperaturas elevadas, mayores de 600 °C, se forma un residuo carbonoso o “char” que irradia calor y funciona como un excelente aislante. El incremento en la formación de “char” limita la producción de gases combustibles y/o tóxicos, decrece el calor liberado y la emisión de humos (Manfredi, 2008).

3.3.4 Formulación

Las resinas fenólicas están formuladas mediante tres componentes:

- a) Fenoles: Los materiales a ser usados para elaborar espumas fenólicas incluyen fenoles y cresoles. Productos crudos de estos materiales pueden también ser usados. Las posiciones donde los fenoles pueden reaccionar con los aldehídos son 2,4 y 6 frente al grupo OH. Si grupos alquilo están localizados en las posiciones mencionadas los aldehídos no pueden reaccionar, la existencia de grupos sustituidos gobierna la funcionalidad de los fenoles. Generalmente cuando se usa formaldehído como aldehído, los fenoles disfuncionales deberían ser usados para producir polímeros lineales debido a que el formaldehído es disfuncional. Para producir polímeros entrecruzados, deben ser usados fenoles trifuncionales. La selección de los fenoles a ser usados es muy importante. El fenol puro y m-cresol son fenoles trifuncionales. Los fenoles trifuncionales tienen la disponibilidad de las posiciones orto, meta y para. Debido a que el grupo sustituido en fenoles trifuncionales es suficientemente grande, es inapropiado decidir la funcionalidad actual dependiendo únicamente de la fórmula (Iwasaki, 1990).
- b) Aldehídos: El formaldehído, para-formaldehído, furfural, acroleína, alquilaldehídos y arilaldehídos pueden ser usados como aldehídos, pero el formaldehído es el más usado en la industria. La solución acuosa de formaldehído es llamada formalín, y en casi todos los casos el formalín es usado en la industria de elaboración de espumas fenólicas. Cuando una mol de formaldehído es disuelta en agua genera cerca de 15 Kcal de calor. Esta generación de calor resulta debido a que el metilenglicol es producido por solvatación. Y el formalín (37%) cambia a trimetilenglicol (Iwasaki, 1990).



El formalín (37% más o menos) disponible en el mercado está ya transformado a trimetilenglicol.



La composición de formaldehído al 37% o formalín vendida en el mercado contiene metanol, el cual es usado para prevenir la formación de precipitación como resultado de la formación de polimetilenglicol es de alto peso molecular. Como el formaldehído es adicionado a la mezcla, las siguientes reacciones son posibles: polimerizaciones (formación de precipitado), formación de metilol, formación de ácido fórmico (vía oxidación) y otras.

- c) Catalizadores: Los catalizadores son ácidos orgánicos moderadamente fuertes (ácidos sulfónicos), estos son efectivos durante la catalización de la resina tipo resol en espuma. Ácidos sulfónicos típicos tales como p-tolueno, fenol, cumeno, xileno, y ácidos sulfónicos de metano brindan tasas óptimas de curado y espumado. Ácidos inorgánicos como H_2SO_4 y HCl deberían ser evitados debido a problemas severos de corrosión. Una excepción es el uso de pequeñas cantidades de ácido fosfórico, el cual no es corrosivo. Un nuevo sistema catalizador basado en resorcinol, dietilenglicol y una mezcla de ácido sulfónico (xileno/tolueno) fue recientemente reportada (Gardziella, 2000).

3.3.5 Aplicación

El campo de aplicación de las resinas fenólicas es muy amplio y diverso. En la Tabla, se muestra una serie de aplicaciones de las mismas y sus correspondientes consumos, se ponen de manifiesto las diferencias existentes entre los mercados. Respecto al volumen de resinas fenólicas empleadas en los sectores de materiales de madera y productos de aislamiento (productos de la construcción) supone alrededor del 72-75 % del total (Rubio, 2002).

En la tabla 4 se muestra la distribución por sectores en Francia del consumo de resinas fenólicas entre 1988 y 1989. Se observa que los sectores con mayor consumo de resinas fenólicas son: aislamientos (18 %), tableros (16,5 %) e impregnación (16,5 %). Destacar que la industria de los tableros, englobada en el sector de la construcción, es uno de los sectores que mayor necesidad tiene de este tipo de polímeros.

Aplicación	Consumo (%)		Resina en el material (%)	Principal tipo de resina
	USA	Alemania		
Materiales de madera	55	27	10	Resol acuosa
Materiales aislantes	17.5	19	2% - 3%	Resol acuosa alcalina
Fibras inorgánicas			30	Novolaca en polvo
Fibras orgánicas				
compuestos de moldeo	6	12	40	Novolaca sólida o resol
Láminas	6	10	30-50	Resol (acuosa)
Pinturas, adhesivos	2.5	7	50	Resol o novolaca en disolución
Fundición, refractorios	4.5	10	2	Novolacas sólidas, resol acuosas y novolaca/HMTA en polvo
Abrasivos	1.5	3	12	Resol acuosa y novolaca/HMTA en polvo modificación o no
Fricción	2	4	10	Resol acuosa y novolaca/HMTA en polvo modificación o no

Tabla 4: Aplicaciones de la Resina fenólica y uso en los países de mayor consumo (Rubio, 2002).

IV. MATERIAL Y MÉTODO

4.1 Procedimiento de extracción de fenoles a partir de la cáscara de los cítricos.

4.1.1 Recepción de cítricos

La recepción de los cítricos es la primera etapa en el proceso de extracción de compuestos fenólicos, esta etapa es de vital importancia ya que en ella se realizó la selección de la materia prima que cumple con los parámetros requeridos para determinada extracción.

Se realizó la recepción de los cítricos sin importar su tamaño o grado de madurez, para determinar si es viable el uso del fruto de rechazo del mercado del país para la extracción de los fenoles puesto que la bibliografía refiere la no importancia del grado de madurez, por lo que se comprobó únicamente si es viable realizar la extracción a partir de las cáscaras de frutos de rechazo (Blanco M. E., 2010).

4.1.2 Caracterización de la materia prima

Se utilizaron como materia prima cáscaras de fruto de rechazo (cítricos de rechazo) sin importar sus condiciones internas o su tamaño, únicamente el estado de su cáscara (Blanco M. E., 2010). Por último, se utilizaron cáscaras de los diferentes mercados de puestos de refrescos, por ejemplo, en donde se desecha esta materia prima en el día a día.

Para las frutas de rechazo utilizadas se midió su peso y su porcentaje de cáscara en peso; así como también, su contenido de azúcares y su porcentaje de humedad, para establecer algunas características de las frutas utilizadas.

4.1.3 Lavado, Pelado y Pesado

Se lavaron (se utilizaron 1000ml de agua por cada fruta) y se pelaron manualmente los cítricos retirando la cáscara con un cuchillo. El pesado de estos se realizó mediante una balanza Adventurer (OHAUS) cuya carga máxima es de 4100g, la cual se encuentra en el laboratorio de química general. Se pesaron los frutos antes y después para reportar pérdidas de peso durante el lavado.



Figura 12: Pesa utilizada en el proceso y envase usado para el lavado.

4.1.4 Reducción de Tamaño

Se redujo el tamaño de las cáscaras de los cítricos a un tamaño de 0.5cm por 0.5cm aproximadamente, cortadas de manera manual esto para las primeras 2 pruebas (una prueba piloto y otra prueba que se realizó para reportar cuanto se obtiene en gramos de fenoles por cada cítrico utilizado).

Se realizó para el resto de las pruebas una reducción de tamaño mecánica utilizando un procesador marca Robot Coupe de 2 ½ Qt el cual se obtuvo en el laboratorio de química.

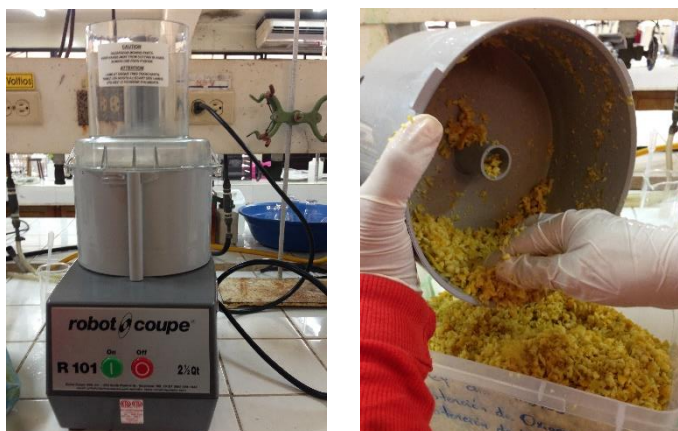


Figura 13: Procesador utilizado y tamaño al que se procesó la cáscara

4.1.5 secado

Se trabajó con cáscaras secas y cáscaras húmedas para comprobar la incidencia en el rendimiento la etapa del secado de cáscaras. El secado se realizó en un horno

Furnace 6000 que se encuentra en el laboratorio de química general cuya temperatura y tiempo utilizados fueron a 50 °C durante 48 horas y 70 °C durante 24 – 30 horas. Estos tiempos se trabajaron en dependencia del fruto cítrico, para los frutos con cáscara gruesa como son: toronja, naranja agria, limón real, y limón mandarina, se utilizaron temperaturas de 70°C por 30 horas, en algunos casos la naranja agria requería solo 24 horas. Para los frutos con cáscara más delgada como: naranja, limón criollo, limón sin semilla y mandarina se trabajó a una temperatura de 50°C por 48 horas para evitar que la cáscara se quemara.



Figura 14: Secador usado en el proceso y algunas cáscaras sometidas a secado.

4.1.6 Mezclado con disolvente para su extracción

Se mezclaron en un beaker de 100 – 200 ml inicialmente para las pruebas piloto (se realizaron dos tal como se explica en la etapa de reducción de tamaño).

Para las pruebas formales se mezclaron en beakers de 1000 -2000 las cáscaras de los cítricos reducidas de tamaño con cada uno de los tres disolventes (acetona, metanol, hexano). Se mezclaron 200g de cáscara con 450ml de acetona y metanol respectivamente y 250g de cáscara con 550ml de hexano. Estos disolventes se trabajaron a una concentración comercial del 96%, a pesar de que en el diseño experimental se planteaba el uso de dos niveles de concentración, puesto que en el laboratorio no se contaba con los tres disolventes a una concentración del 80% y además por la cantidad de pruebas que se realizarían. En base a la bibliografía (Blanco M. E., 2010) se sabe la no importancia del uso de dos concentraciones así que se decidió trabajar únicamente con la concentración antes mencionada.

La mezcla de las cáscaras con los tres disolventes antes mencionados se realizó tanto para las cáscaras secas como para las cáscaras húmedas. Por otro lado la mezcla se reaccionó a dos temperaturas distintas: a 25°C por 2 días y 76°C por 4 horas. Se agitó un poco la mezcla con una varilla de vidrio una sola vez antes de sellarse con papel aluminio y procederse a esperar el tiempo antes descrito.

4.1.7 Filtración

Se filtró el extracto por un tiempo de 30 – 40 minutos a fin de separar las partículas sólidas o cáscaras del líquido utilizando un papel filtro. El resto del proceso se continuó con el líquido separado. El líquido se conservó en recipientes con cierre (con tapa de rosca metálica) y se utilizaron matraces aforados tapados con corchos también.



Figura 15: Envases utilizados para conservar el extracto fenólico

4.1.8 Determinación de fenoles

Se determinó la presencia de fenoles mediante el método de Folin Ciocalteu.

Se tomaron de 3 y 10 mL de cada extracto obtenido después de filtrar y se agregaron de 0.5 y 1 ml de agua destilada, a esto se le agregaron 15 y 50 ml de reactivo de Folin, de 40 y 100ml de Na_2CO_3 al 20% y 50 y 100 ml de agua destilada adicionales; esto se dejó reposar aproximadamente media hora hasta observar un cambio de coloración. Estos valores variaron en dependencia de la cantidad de extracto de cada disolvente, primeramente se realizó una determinación con 3ml de muestra y posteriormente con 10ml de muestra de las dos pruebas pilotos que se realizaron. Se varió la cantidad utilizada para observar mejor la tonalidad azul.

El reactivo de Follin Consiste en una mezcla de ácido fosfotúngstico y fosfomolibdico en cantidades iguales. Esta mezcla en reacción con el extracto fenólico (cuyo color es amarillo) permite que los fenoles reduzcan a los ácidos anteriores a óxidos de tungsteno y molibdeno cambiando el color amarillo a color azul.

4.1.9 Separación del disolvente de los fenoles

Para la separación del disolvente utilizado durante la extracción de los fenoles extraídos se utilizó un Rota – vapor, a una temperatura de 70°C por a un aproximado de 40 min a 1 hora.



Figura 16: Rotavapor utilizado en la etapa de separación del proceso.

4.2 Formulación de la Resina Fenólica.

Se reaccionaron los fenoles extraídos de las cáscaras de los cítricos en un beaker con formaldehído y ácido oxálico como catalizador. Se mezclaron unos minutos y se agregó agua, se mezcló nuevamente con una varilla de vidrio y se sometió a calor manteniendo la temperatura constante (70°C) por una hora, se agregó nuevamente agua y se separó en dos fases siendo una de estas la resina fenólica. Además, se formuló la resina fenólica utilizando dos catalizadores a temperaturas distintas como un segundo método. En este caso se agregó formaldehído a cierta cantidad de los fenoles extraídos de las cáscaras (se rotularon los beakers para saber a qué extracto pertenecían los fenoles), esto se hizo por duplicado para cada disolvente. La primera muestra se trabajó a temperatura ambiente agregándole HCl gota a gota hasta que empezara la reacción y se observara un cambio de color. La segunda muestra se trabajó a una temperatura de 70°C poniendo el beaker a baño María por 10min y posteriormente agregar NaOH gota por gota hasta que, igual que en el paso anterior se produjo la reacción, observándose un cambio de color (plásticos, 2013).

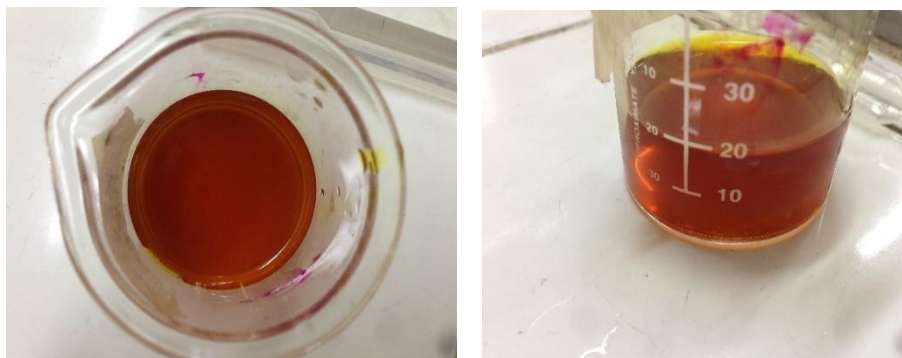


Figura 17: Resina fenólica obtenida del extracto fenólico obtenido de la extracción con el disolvente metanol.

4.4 Materiales y equipos.

Los materiales y equipos utilizados se muestran en la tabla a continuación:

Materiales		Equipos	
Acetona	Hexano	Balanza electrónica	Espátula
Metanol	Agua destilada	Procesador de alimentos	Rotavapor
Naranja dulce	Naranja agria	Papel Filtro	Embudo
Limón mandarina	Limón real	Vidrio reloj	Cuchillo
Limón sin semilla	Limón criollo	Horno	Plancha de calentamiento
Mandarina	Toronja	Beakers	Pipeta
Formaldehído	Ácido Oxálico	Balones de aforar	Probeta
Hidróxido de sodio	Ácido clorhídrico	Termómetro	Varillas de vidrio
Ac. Fosfotúngstico	Ac. Fosfomolibdico	Refractómetro de acidez y °Brix	Papel aluminio

Tabla 5: Materiales y equipos a utilizar.

V. DISEÑO EXPERIMENTAL

La extracción de fenoles de la cáscara de cítricos tal como se señaló en la descripción del proceso, se realizó utilizando tres diferentes disolventes como son: Hexano, Acetona y Metanol. Como es de suponer esta etapa es importante pues para una buena extracción se toma como un parámetro inhibitor el disolvente, por lo que al utilizar tres disolventes distintos se pretendió determinar si existe diferencia significativa de rendimientos de extracción de fenoles entre estos y así proponer el uso más adecuado desde la perspectiva de extracción a pequeña escala de este producto.

5.1 Variable de respuesta

Se utilizó como variable de respuesta el rendimiento de la extracción según cada disolvente utilizado. El rendimiento se expresó como el porcentaje de fenoles obtenidos respecto a la masa de cascaras húmedas y/o secas de los cítricos utilizada en los ensayos.

5.2 Ensayos a realizar

La investigación realizada es de tipo cuantitativa porque se implementó un modelo matemático estadístico para determinar los efectos de los diferentes factores (ver tabla 5) y su influencia en el rendimiento de la extracción de fenoles. El diseño de experimento utilizado es factorial completo 2^k .

Dominio experimental		
Factor	Nivel (-)	Nivel (+)
A: Temperatura de extracción	25°C	76°C
B: Conc. del disolvente	80%	96%

Tabla N° 6: Factores y dominio experimental durante la etapa de extracción.

La cantidad de experimentos para el diseño factorial completo que se utilizó en esta tesis estaba dado por: 2^2 , por lo que se tuvimos la cantidad de 4 unidades experimentales y con tres repeticiones cada uno, para concluir con un total de 12 unidades experimentales tal como se muestra en la Tabla N° 7:

Matriz de experimento			Plan de experimentación		
	A	B	Temperatura (°C)	Concentración (%)	Respuesta
1	-	-	25	80	Y_{11}
2	+	-	76	80	Y_{21}
3	-	+	25	96	Y_{12}
4	+	+	76	96	Y_{22}

Tabla N° 7: Plan de experimentación y respuesta para la extracción de fenoles de las cascaras de cítricos.

VI. PRESENTACIÓN Y DISCUSION DE RESULTADOS

Puesto que se debían hacer tres repeticiones para cada unidad experimental, pero no se trabajó con dos de esas unidades experimentales las cuales corresponden al uso del nivel de concentración inferior (80%) de los disolventes, se decidió hacer seis repeticiones para cada una de las dos unidades experimentales con las cuales se trabajó (que corresponden a la unidad experimental 3 y 4, véase diseño experimental).

Se reportaron algunas de las características de los frutos como lo pesos de estos utilizados, se pesó el fruto antes y después de retirarse la cáscara de este, además se calculó el porcentaje promedio de humedad de la cáscara. Para esto se tomaron como muestra seis frutos de cada cítrico. Los pesos se midieron con el fin de conocer además el porcentaje de cáscara que se logra aprovechar en promedio por este tipo de cítricos (fruto de rechazo).

Fruta	Fruto completo (g)	Cáscara (g)	Cáscara (%)	Humedad (%)
Naranja dulce	120.2 ± 6.2	18.3 ± 1.5	15.4	64.9
Naranja agria	132.4 ± 5.3	55.1 ± 4.3	43.2	68.9
Limón mandarina	240.2 ± 7.1	66.7 ± 2.2	27.6	72.6
Limón real	187.1 ± 3.4	59.7 ± 2.1	31.8	71.3
Limón sin semilla	95.8 ± 6.8	12.8 ± 1.8	13.1	53.8
Limón criollo	62.7 ± 7.5	7.2 ± 1.7	11.3	49.3
Mandarina	194.6 ± 4.3	34.9 ± 1.6	17.9	63.1
Toronja	268.9 ± 10.2	105.4 ± 8.1	39.3	73.7

Tabla 8: Pesos promedios de los frutos cítricos.

La tabla anterior muestra que los cítricos utilizados tenían un % de cáscara entre 11.3% y 43.2%. Además se puede observar que tanto la toronja como la naranja agria tienen el mayor porcentaje de cáscara en su fruto con un 39.3% y 43.2% respectivamente. Los que tienen menor cantidad en porcentaje son el limón sin semilla y el limón criollo con 13.1% y 11.3%. Sin embargo, tanto el limón sin semilla como el limón criollo mostraron menos porcentaje de humedad en sus cáscaras con un 53.8% y 49.3%. La toronja y el limón mandarina mostraron mayor humedad con 73.7% y 72.6%. El porcentaje de humedad de las cáscaras se calculó tomando en cuenta el peso de las cáscaras antes de someterse al proceso de secado y las pérdidas de peso después del secado; estos valores se sustituyeron en la ecuación del cálculo de porcentaje de humedad:

$$\% \text{ Humedad} = \frac{\text{Peso}_{\text{inicial}} - \text{Peso}_{\text{final}}}{\text{Peso}_{\text{inicial}}} \times 100$$

Es importante mencionar que las cáscaras utilizadas no presentaban suavidad, no presentaban cicatrices o marcas y variaban entre rugosas (sobre todo las cáscaras

de los frutos de naranja agria, limón real y limón mandarina) y lisas (sobre todo las cáscaras de los frutos cítricos de naranja, limón criollo y toronja) además variaban entre verdes y amarillas.

6.1 Etapas del proceso de extracción de fenoles a partir de cáscaras de cítricos.

Las etapas en el proceso de extracción fueron realizadas con ocho diferentes cítricos que están más presentes en las diversas épocas del año en el país. Se realizó el procesamiento de las cáscaras tanto para realizar las pruebas utilizando cáscaras secas como para realizarlas con cáscaras húmedas. La filtración se llevó a cabo utilizando un filtro de tal manera que se esperó el tiempo adecuado (de 30 a 40min) hasta que las cáscaras ya no estaban húmedas con disolvente. El secado de las cáscaras podría realizarse mediante la acción del sol y del aire; sin embargo, se realizó esta etapa en horno a una temperatura de 50°C – 70°C para evitar la contaminación de la materia prima.

6.2 Cantidad de fenoles obtenida por disolvente.

Disolvente	Temperatura de extracción			
	T ambiente (25±5°C)		T (76°C)	
	Fenoles (g) C. seca	Fenoles (g) C. Húmeda	Fenoles (g) C. seca	Fenoles (g) C. Húmeda
Metanol	52.68	67.13	75.42	81.23
Acetona	79.42	82.10	98.12	122.41
Hexano	19.06	27.05	35.26	47.89

Tabla 9: Cantidad de fenoles extraídos por disolvente.

En la tabla 10 se muestran en promedio el peso de compuestos fenólicos obtenidos por disolvente tanto utilizando cáscara seca como húmeda durante la extracción, a las dos temperaturas empleadas, esto para determinar cuál era la diferencia en la extracción por cada temperatura. Para estas pruebas se utilizó como base de cáscaras 200g y 250g, para la primera cantidad se reaccionó con metanol y acetona y la segunda cantidad se reaccionó con el disolvente hexano.

La tabla muestra que la acetona extrajo más cantidad de fenoles con 79.42g para cáscaras secas y 82.10g para cáscaras húmedas a temperatura ambiente, además de 98.12g en base seca y 122.41g con cáscaras húmeda a una temperatura de 76°C; sin embargo, el rota - vapor no pudo evaporar toda la acetona puesto que aún se podía percibir el olor de ésta en el extracto en mínima cantidad. En las muestras se pudo observar que el extracto con hexano presentaba aún más que los otros dos una apariencia aceitosa y color verde o amarillo más claro. Se observa también en la tabla que se da una mejor extracción a una temperatura mayor que a temperatura ambiente. Por otro lado, las muestras de extracto a partir de cáscara húmeda presentan mayor cantidad de fenoles. Estos valores fueron obtenidos de 6 pruebas por cada disolvente y por cada temperatura utilizando 200g de cáscaras secas y

húmedas de los ocho cítricos juntos (naranja, naranja agria, mandarina, limón real, limón mandarina, limón criollo, limón sin semilla y toronja).

Es importante mencionar que tal como se describe en materiales y métodos se realizó una prueba utilizando tanto las cáscaras secas y húmedas, a las dos temperaturas que se han utilizado, para conocer un estimado de la obtención de compuestos fenólicos por fruto cítrico, los resultados se muestran en la tabla n°.

Extracción a temperatura de 25°C			
Disolvente	Fruto Cítrico	Fenoles C.S (g)	Fenoles C.H (g)
Metanol	Naranja dulce	15.6	17.1
	Naranja agria	18.9	21.4
	Limón mandarina	14.5	17.2
	Limón real	18.6	23.8
	Limón sin semilla	13.7	15.2
	Limón criollo	12.1	15.6
	Mandarina	17.8	18.8
	Toronja	20.3	24.1
Acetona	Naranja dulce	18.4	21.0
	Naranja agria	19.2	23.4
	Limón mandarina	18.6	21.9
	Limón real	17.5	18.1
	Limón sin semilla	14.4	16.9
	Limón criollo	12.6	13.4
	Mandarina	12.9	15.2
	Toronja	24.6	27.3
Hexano	Naranja dulce	1.9	3.8
	Naranja agria	5.9	9.2
	Limón mandarina	3.7	5.3
	Limón real	3.6	4.9
	Limón sin semilla	2.2	4.5
	Limón criollo	1.8	2.8
	Mandarina	1.3	2.4
	Toronja	6.9	7.1
Extracción a temperatura de 76°C			
Disolvente	Fruto Cítrico	Fenoles C.S	Fenoles C. H
Metanol	Naranja dulce	15.5	19.4
	Naranja agria	19.3	23.1
	Limón mandarina	16.6	21.2
	Limón real	18.6	26.8
	Limón sin semilla	12.3	18.7
	Limón criollo	13.7	16.3
	Mandarina	17.9	20.4
	Toronja	18.1	28.9
	Naranja dulce	20.7	29.4

Acetona	Naranja agria	21.8	38.8
	Limón mandarina	19.5	32.6
	Limón real	17.8	26.1
	Limón sin semilla	16.1	21.3
	Limón criollo	15.3	19.8
	Mandarina	17.6	24.7
	Toronja	23.4	39.3
Hexano	Naranja dulce	3.7	5.9
	Naranja agria	8.5	12.3
	Limón mandarina	5.4	7.4
	Limón real	4.9	7.3
	Limón sin semilla	6.3	8.9
	Limón criollo	1.8	4.2
	Mandarina	2.1	5.1
	Toronja	5.2	9.3

Tabla 10: Pesos de fenoles extraídos por cítrico utilizando cáscaras secas y frescas según cada disolvente.

Estos datos se calcularon utilizando una materia prima de 50g mezclados con los disolvente metanol y acetona (utilizando 150ml de disolventes) y 100 g con el disolvente hexano (utilizando 250ml de disolvente). Partiendo de estos datos podemos concluir un rendimiento tal como se muestra en la tabla 11, para el cálculo de este se tomó en cuenta, igual que en el caso de nuestras seis pruebas formales, la masa de cáscara entrante y la masa de fenoles obtenida. Observando que la toronja y la naranja agria son los cítricos que presentan mejor rendimiento de obtención de fenoles utilizando como disolvente acetona.

Extracción a temperatura de 25°C						
Disolvente	Fruto Cítrico	Cáscara (g)	Cantidad extraída (g)		Rendimiento %	
			C.S. (g)	C.H. (g)	C.S. (%)	C.H. (%)
Metanol	Naranja dulce	50	15.6	17.1	31.2	34.2
	Naranja agria	50	18.9	21.4	37.8	42.8
	Limón mandarina	50	14.5	17.2	29	34.4
	Limón real	50	18.6	23.8	37.2	47.6
	Limón sin semilla	50	13.7	15.2	27.4	30.4
	Limón criollo	50	12.1	15.6	24.2	31.2
	Mandarina	50	17.8	18.8	35.6	37.6
	Toronja	50	20.3	24.1	40.6	48.2
Acetona	Naranja dulce	50	18.4	21	36.8	42
	Naranja agria	50	19.2	23.4	38.4	46.8
	Limón mandarina	50	18.6	21.9	37.2	43.8
	Limón real	50	17.5	18.1	35	36.2

*EXTRACCIÓN DE COMPUESTOS FENÓLICOS A PARTIR DE CÁSCARAS DE FRUTOS
CÍTRICOS DE NICARAGUA PARA LA FORMULACIÓN DE RESINA FENÓLICA*

	Limón sin semilla	50	14.4	16.9	28.8	33.8
	Limón criollo	50	12.6	13.4	25.2	26.8
	Mandarina	50	12.9	15.2	25.8	30.4
	Toronja	50	24.6	27.3	49.2	54.6
Hexano	Naranja dulce	100	1.9	3.8	1.9	3.8
	Naranja agria	100	5.9	9.2	5.9	9.2
	Limón mandarina	100	3.7	5.3	3.7	5.3
	Limón real	100	3.6	4.9	3.6	4.9
	Limón sin semilla	100	2.2	4.5	2.2	4.5
	Limón criollo	100	1.8	2.8	1.8	2.8
	Mandarina	100	1.3	2.4	1.3	2.4
	Toronja	100	6.9	7.1	6.9	7.1
Extracción a temperatura de 76°C						
Disolvente	Fruto Cítrico	Cáscara (g)	Cantidad extraída (g)		Rendimiento %	
			C.S. (g)	C.H. (g)	C.S. (%)	C.H. (%)
Metanol	Naranja dulce	50	15.5	19.4	31	38.8
	Naranja agria	50	19.3	23.1	38.6	46.2
	Limón mandarina	50	16.6	21.2	33.2	42.4
	Limón real	50	18.6	26.8	37.2	53.6
	Limón sin semilla	50	12.3	18.7	24.6	37.4
	Limón criollo	50	13.7	16.3	27.4	32.6
	Mandarina	50	17.9	20.4	35.8	40.8
	Toronja	50	18.1	28.9	36.2	57.8
Acetona	Naranja dulce	50	20.7	29.4	41.4	58.8
	Naranja agria	50	21.8	38.8	43.6	77.6
	Limón mandarina	50	19.5	32.6	39	65.2
	Limón real	50	17.8	26.1	35.6	52.2
	Limón sin semilla	50	16.1	21.3	32.2	42.6
	Limón criollo	50	15.3	19.8	30.6	39.6
	Mandarina	50	17.6	24.7	35.2	49.4
	Toronja	50	23.4	39.3	46.8	78.6
Hexano	Naranja dulce	100	3.7	5.9	3.7	5.9
	Naranja agria	100	8.5	12.3	8.5	12.3
	Limón mandarina	100	5.4	7.4	5.4	7.4
	Limón real	100	4.9	7.3	4.9	7.3
	Limón sin semilla	100	6.3	8.9	6.3	8.9
	Limón criollo	100	1.8	4.2	1.8	4.2
	Mandarina	100	2.1	5.1	2.1	5.1
	Toronja	100	5.2	9.3	5.2	9.3

Tabla 11: Rendimiento de extracción de fenoles para cada cítrico utilizando cáscaras secas y húmedas a dos temperaturas distintas.

6.3 Rendimiento del proceso de extracción de fenoles.

El rendimiento para la extracción de los fenoles a partir de las cáscaras de los ocho cítricos utilizados en este trabajo se realizó para cada disolvente y para los ocho cítricos juntos (mezclando cantidades iguales) utilizando cáscaras secas y húmedas tomando en cuenta la temperatura de extracción. El rendimiento se calculó dividiendo el peso obtenido de fenoles entre el peso de la cáscara húmeda o seca utilizada en las dos temperaturas empleadas.

Disolvente	Peso de la cáscara (g)	Fenoles (g) T ambiente (25±5°C)		Rendimiento % (25°C)	
		C. seca	C. Húmeda	C. seca	C. Húmeda
Metanol	200	52.68	67.13	26.34	33.56
Acetona	200	79.42	82.1	39.71	41.05
Hexano	250	19.06	27.05	7.62	10.82
Disolvente	Peso de la cáscara (g)	Fenoles (g) T (76°C)		Rendimiento % (76°C)	
		C. seca	C. Húmeda	C. seca	C. Húmeda
Metanol	200	75.42	81.23	37.71	40.61
Acetona	200	98.12	122.41	49.06	61.20
Hexano	250	35.26	47.89	14.10	19.15

Tabla 12: Rendimiento de la extracción para cáscaras secas y húmedas.

En la tabla se muestra que el disolvente acetona es el que proporciona mayor rendimiento de extracción, proporcionando valores de extracción para cáscara seca y húmeda, a temperatura ambiente de 39.71% y 41.05%. Por otro lado, a una temperatura de 76°C para cáscara seca y húmeda presentó valores de 49.06% y 61.20%. En general se puede decir entonces que el contenido de cáscaras húmedas es más conveniente para la extracción de fenoles y a su vez la temperatura más conveniente de extracción es a 76°C.

Ahora bien, el hexano, a pesar de su contenido de extracto más claro, presenta el rendimiento más bajo con 7.62% y 10.82% para una extracción con cáscaras secas y húmedas a una temperatura de 25°C, además de 14.10% con cáscaras secas y 19.15% con cáscaras húmedas a una temperatura de 76°C. Observando así los rendimientos más bajos de extracción de los tres disolventes a pesar de que se trabajó con 50g más de cáscaras puesto que en la primera prueba piloto que se realizó con 50g para cada disolvente, el hexano tuvo rendimientos casi inobservables.

Es importante mencionar que los datos en peso con los que se calculó el rendimiento promedio de los extractos fenólicos obtenidos por disolvente se aprecian en el anexo 4 para así apreciar mejor sus cálculos, estos cálculos fueron anotados para seis pruebas por disolvente y por temperatura. Por otra parte, para

el cálculo de rendimiento se utilizó únicamente como dato la cáscara como ya se ha mencionado anteriormente, esto se hizo así ya que los disolventes se lograron reutilizar; sin embargo, la pérdida de estos se muestra en el anexo 5, tomando en cuenta que se utilizó casi el triple de disolvente por muestras de cáscara tal como se refleja en la tabla de dicho anexo.

6.4 Rendimiento de la resina fenólica.

El rendimiento de la resina fenólica se calculó para cada uno de los dos métodos utilizados; el cual se realizó en base a la cantidad de fenoles y formaldehído usados durante la formulación, esta cantidad se trabajó por cada disolvente.

Para el método 1 el promedio de obtención de resina en gramos es:

Disolvente	Fenoles (g)	Formaldehído (g)	Ac. Oxálico (g)	Agua (ml)	Resina (g)
Metanol	10	9	0.1	31	15
Acetona	10	9	0.1	31	13.4
Hexano	10	9	0.1	31	13

Tabla 13: Peso obtenido de resina según cada disolvente para el método 1.

En la tabla se muestra que el extracto de cada disolvente si tiene incidencia en la formulación de la resina, siendo los fenoles extraídos con metanol los que producen más resina habiendo producido 15g de ésta por 10g de extracto y 9g de formaldehído. El menor productor es el extracto fenólico de hexano con el cual se obtuvieron 13g.

Así los rendimientos obtenidos se puede decir que el que tiene mayor rendimiento con un 78.95% de obtención es el extracto fenólico obtenido a partir de metanol y el que tiene menor rendimiento es el del hexano con un 68.42%. Los rendimientos se calcularon en función de la cantidad de fenol y formaldehído reaccionada.

Disolvente	Fenoles (g)	Formaldehído (g)	Resina (g)	Rendimiento (%)
Metanol	10	9	15	78.95
Acetona	10	9	13.4	70.53
Hexano	10	9	13	68.42

Tabla 14: Rendimiento de la resina fenólica para el método de formulación 1.

Para el método 2 el promedio de obtención de resina en gramos fue registrado para el catalizador NaOH y para el catalizador HCl, siempre para cada extracto fenólico obtenido por cada disolvente. Reportando que el primer catalizador puede ser más eficiente ya que los valores obtenidos en gramos son mayores que los del otro, además que este se utiliza a una temperatura de 70°C. Por otro lado de igual forma que en el método 1 el extracto de metanol es el que contiene la mayor cantidad de gramos obtenidos tanto para el catalizador 1 como para el 2 con 16g y 15.5g. Así el

extracto de hexano mostró sus bajos valores de obtención en gramos de resina en este método igual que en el anterior con 12 gramos para el catalizador 1 y 10.9 para el segundo.

Disolvente	Fenoles (g)	Formaldehído (g)	NaOH (ml)	HCl (ml)	Resina NaOH(g)	Resina HCl (g)
Metanol	10	9	1 -2	0.8-2	16	15.5
Acetona	10	9	2-4	2-3	15.2	14
Hexano	10	9	1-2	1-3	12	10.9

Tabla 15: Peso obtenido de resina según cada disolvente para método 2.

El rendimiento entonces de cada disolvente y catalizador medido igual que en el caso anterior en función de los fenoles reaccionados con formaldehído, es de 84.21% para el extracto fenólico obtenido de metanol siendo reaccionado con NaOH y 81.58% reaccionándolo con HCl. Y el disolvente con menor rendimiento de formulación al reaccionar con NaOH Y HCl es el extracto fenólico de hexano con valores de 63.16% y 57.37% respectivamente.

Disolvente	Fenoles (g)	Formaldehído (g)	Resina		Rendimiento %	
			NaOH(g)	HCl (g)	NaOH(g)	HCl (g)
Metanol	10	9	16	15.5	84.21	81.58
Acetona	10	9	15.2	14	80.00	73.68
Hexano	10	9	12	10.9	63.16	57.37

Tabla 16: Rendimiento de la resina obtenida para método 2.

6.5 Características para la valoración de calidad de la resina fenólica.

Se valoró la resina fenólica identificando algunas de sus propiedades y características por cada disolvente para determinar la incidencia de los fenoles obtenidos por cada uno de ellos en las propiedades de la resina obtenida.

Características	Disolventes		
	Metanol	Acetona	Hexano
Color	Rosado oscuro - café	Café claro con tonos rosados	Rosado oscuro
Aceites	si	si	si
Densidad	0.7 – 1.1g/cm ³	0.5 – 0.9g/cm ³	0.8 – 0.9g/cm ³
Miscibilidad	No	No	No
Viscosidad	118 – 95 Cp	112 – 105 Cp	103 – 85 Cp
Contenido en sólidos	28%	23%	19%
PH	11	11	11

Tabla 17: Características de la resina por disolvente.

Observando que la resina obtenida tiene propiedades cercanas pero un poco más bajas como la densidad: 0.9 – 1.25g/cm³, viscosidad aproximada de 120Cp, etc. (plásticos, 2013)

6.6 Análisis estadístico de los resultados

Cantidad de datos	72
Media aritmética	65.65
Desviación típica poblacional	29.11
Desviación típica muestral	29.31
Suma de los n datos	4726.62
Suma de los cuadrados	371293.80
Valor mínimo de los datos	17.32
Cuartil 1	43.73
Mediana o cuartil 2	71.3
Cuartil 3	81.69
Valor máximo de los datos	123.26

Tabla 18: Análisis estadístico para los resultados de las seis pruebas.

Para el análisis estadístico de las seis pruebas realizadas se realizó en Excel y se tomaron los datos recopilados en el anexo 4 donde se muestran los pesos obtenidos, en cada una de las seis pruebas, por cada uno de los tres disolventes utilizados (metanol, acetona y hexano), por dos temperaturas de extracción (25°C y 76°C) y además por dos condiciones de materia prima (cáscara seca y cáscara fresca).

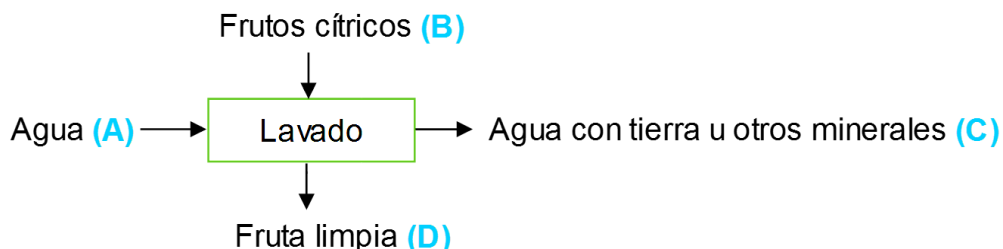
Además se realizó un análisis estadístico para la segunda prueba piloto que se llevó a cabo, en la cual se recopilaron datos en gramos de fenoles obtenidos por cada uno de los ocho cítricos e igual que en el caso anterior, por cada uno de los tres disolventes utilizados (metanol, acetona y hexano), por dos temperaturas de extracción (25°C y 76°C) y además por dos condiciones de materia prima (cáscara seca y cáscara fresca), tal como se reporta en la tabla 19.

Cantidad de datos	96
Media aritmética	14.97
Desviación típica poblacional	8.40
Desviación típica muestral	8.45
Suma de los n datos	1436.7
Suma de los cuadrados	28281.55
Valor mínimo de los datos	1.3
Cuartil 1	7.05
Mediana o cuartil 2	16.2
Cuartil 3	19.93
Valor máximo de los datos	39.3

Tabla 19: Análisis estadístico para los resultados de la segunda prueba piloto.

6.7 Balances de materia.

6.7.1 Lavado



Balance general en el proceso de lavado: $A + B = C + D$

De donde la fruta limpia sale con pérdida de peso: $C = A + B - D$

Los valores A, B y D que corresponden al peso de la fruta después del lavado se tienen por lo que se calculó C que son los minerales y el agua que sale. El agua utilizada para el lavado de cada fruta fueron 1000ml y los pesos de cada una de ellas se reportan en la tabla 17 con sus respectivos cálculos de balance. Se tomó como referencia la fruta de mayor peso.

Fruto cítrico	ml agua (A)	Peso inicial (g)		Balance (C)
		Antes (B)	Después (D)	
Naranja dulce	1000	126.7	126.4	1000.3
Naranja agria	1000	137.9	137.7	1000.2
Limón mandarina	1000	247.7	247.3	1000.4
Limón real	1000	190.7	190.5	1000.2
Limón sin semilla	1000	102.7	102.6	1000.1
Limón criollo	1000	70.3	70.2	1000.1
Mandarina	1000	199.1	198.9	1000.2
Toronja	1000	279.5	279.1	1000.4

Tabla 20: Pesos de la fruta antes y después del lavado y balance.

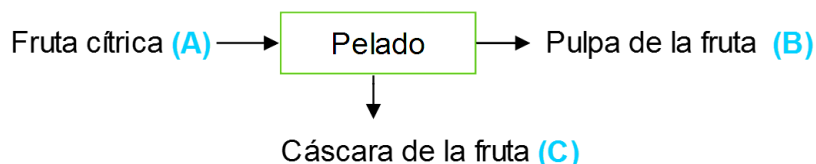
Reportando así que si hubo pérdida de minerales además de los ml de agua, siendo el limón mandarina y la toronja los frutos con más suciedad superficial con 0,4g de ellos. En general se puede decir que Salieron de 1000.1 a 1000.4g de minerales y agua totales. (Tomando en cuenta que se está trabajando con agua y que la densidad del agua es 1g/cm^3 a 25°C).

6.7.2 Pelado

Balance general: $A = B + C$

Balance para (B): $B = A - C$.

Donde C es la corriente o el punto de partida para la formulación de resina fenólica, y B para el aprovechamiento del jugo y pulpa.



Se cuenta con A, el peso de la fruta después del lavado, los cuales son los valores reportados para el cálculo de % de cáscara en la Tabla 9. Además, se con la cáscara de la fruta en peso después del pelado (C). Por lo que del balance general se despeja B para encontrar la cantidad de pulpa de la fruta en peso y porcentajes, tal como lo muestra la Tabla 18. Igual que en el balance anterior tomamos como referencia las frutas con el peso más alto.

Fruto cítrico	Fruta peso g (A)	Cáscara g (C)	Balance (B)	% pulpa
Naranja dulce	126.4	19.8	106.6	84.34
Naranja agria	137.7	59.4	78.3	56.86
Limón mandarina	247.3	68.9	178.4	72.14
Limón real	190.5	61.8	128.7	67.56
Limón sin semilla	102.6	14.6	88	85.77
Limón criollo	70.2	8.9	61.3	87.32
Mandarina	198.9	36.5	162.4	81.65
Toronja	279.1	113.5	165.6	59.33

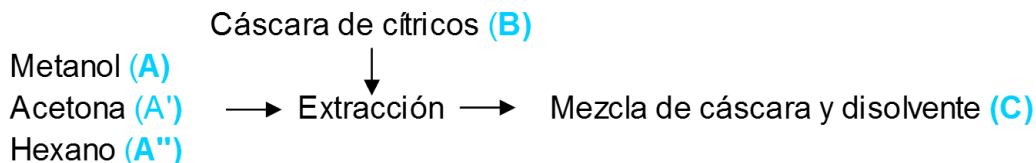
Tabla 21: Pesos de la fruta antes y después del pelado y balance.

6.7.3 Extracción

Balances generales la etapa de extracción (para cada uno de los disolventes):

$$A + B = C$$

Los balances en esta etapa no muestran valores diferentes según la materia prima utilizada (cáscara fresca y seca) ni tampoco para las dos temperaturas de extracción utilizada pues en ambos casos se utilizó la misma cantidad de disolventes y cáscaras.



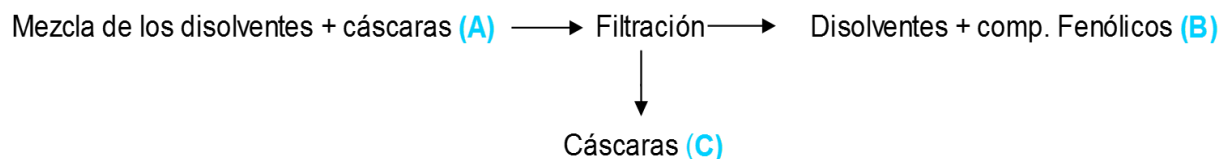
De este balance se conoce la cantidad de disolvente entrante (A, A', A'') y la cantidad de cítricos entrante, para obtener una mezcla de cáscara más el disolvente utilizado. Como se muestra en el anexo 5 el cual muestra las pérdidas en el disolvente (de manera general y con mediciones aproximadas realizadas después de pasado por el rota - vapor), se trabajó con 200g de cáscara y 450ml de disolvente (A, A'), también 250g de cáscara y 550ml de disolvente (A''). Como los datos que tenemos del disolvente están dados en mililitros se realizó una conversión a gramos por medio de la densidad de cada uno de ellos a fin de obtener la mezcla en gramos.

Se trabajó con densidades a una temperatura de 25°C. Las densidades de cada disolvente con la que se trabajo fue entonces: Metanol, 0.7866g/ml; Acetona, 0.788g/ml; Hexano, 0.654g/ml.

	Metanol (g)		Acetona (g)		Hexano (g)	
	Disolvente A	Cáscara B	Disolvente A'	Cáscara B	Disolvente A''	Cáscara B
	355.5	200	354.6	200	357.5	250
Balance C	555.5		554.6		607.5	

Tabla 22: Balances de extracción.

6.7.4 Filtración



Balance general: $A = B + C$

Balance del extracto líquido: $B = A - C$

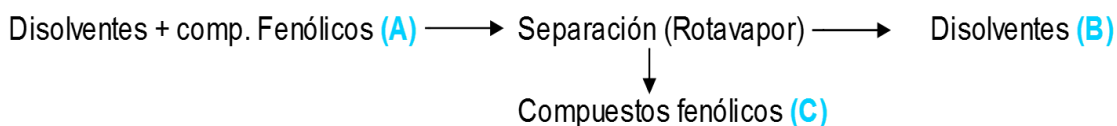
Se conoce la cantidad en gramos entrantes de mezcla de disolvente (A) más la cáscara tal como se reportó en el balance anterior. Se pesó en el laboratorio la cantidad de cáscaras luego de la filtración (C), por lo que despejando de la fórmula del balance general se encontró la mezcla de disolvente más los compuestos fenólicos B (extracto).

Además en esta ocasión para los balances se utilizó el promedio de datos de cáscara en pesos, la tabla muestra los balances en B para cada disolvente utilizando cáscaras secas y húmedas y para las dos temperaturas de extracción utilizada.

Balance C para una temperatura de extracción 25°C para cáscaras secas						
	Metanol (g)		Acetona (g)		Hexano (g)	
	Mezcla A	Cáscara C	Mezcla A	Cáscara C	Mezcla A	Cáscara C
	555.5	215.31	554.6	207.3	607.5	220.6
Balance B	340.19		347.3		386.9	
Balance C para una temperatura de extracción 76°C para cáscaras secas						
	Metanol (g)		Acetona (g)		Hexano (g)	
	Mezcla A	Cáscara C	Mezcla A	Cáscara C	Mezcla A	Cáscara C
	555.5	224.9	554.6	228.3	607.5	230.7
Balance B	330.6		326.3		376.8	
Balance C para una temperatura de extracción 25°C para cáscaras Húmedas						
	Metanol (g)		Acetona (g)		Hexano (g)	
	Mezcla A	Cáscara C	Mezcla A	Cáscara C	Mezcla A	Cáscara C
	555.5	215.2	554.6	211.3	607.5	218.8
Balance B	340.3		343.3		388.7	
Balance C para una temperatura de extracción 76°C para cáscaras Húmedas						
	Metanol (g)		Acetona (g)		Hexano (g)	
	Mezcla A	Cáscara C	Mezcla A	Cáscara C	Mezcla A	Cáscara C
	555.5	223.4	554.6	229.1	607.5	231.6
Balance B	332.1		325.5		375.9	

Tabla 23: Balances de la etapa de Filtración.

6.7.5 Separación (rotavapor)



En la etapa de separación se separó en disolvente de los compuestos fenólicos mediante un rotavapor entrando a este equipo la mezcla de disolvente y los compuestos fenólicos extraídos (A) y saliendo de este los compuestos (C) y el disolvente (B) separados.

El balance general para esta etapa estará dado por:

$$A = B + C$$

Se sabe la cantidad de extracto entrante calculada en los balances anteriores (A) y además se sabe la cantidad de compuestos fenólicos extraídos medidos en gramos en promedio general según la tabla 10, cantidad de fenoles extraídos por disolvente. Por lo que se despejó la cantidad de disolvente (B) para saber la cantidad que se logra recuperar en el proceso aproximadamente.

El balance para ello es,

$$B = A - C$$

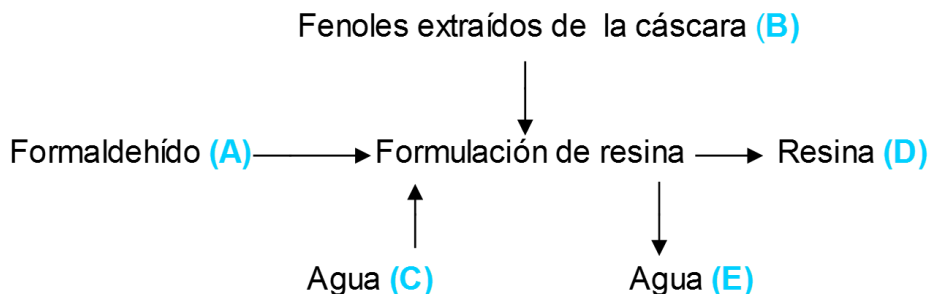
Balance B para una temperatura de extracción 25°C para cáscaras secas						
	Metanol (g)		Acetona (g)		Hexano (g)	
	Mezcla A	C. fenólicos C	Mezcla A	C. fenólicos C	Mezcla A	C. fenólicos C
	340.19	52.68	347.3	79.42	386.9	19.06
Balance B	287.51		267.88		367.84	
Balance B para una temperatura de extracción 76°C para cáscaras secas						
	Metanol (g)		Acetona (g)		Hexano (g)	
	Mezcla A	C. fenólicos C	Mezcla A	C. fenólicos C	Mezcla A	C. fenólicos C
	330.6	75.42	326.3	98.12	376.8	35.26
Balance B	255.18		228.18		341.54	
Balance B para una temperatura de extracción 25°C para cáscaras húmedas						
	Metanol (g)		Acetona (g)		Hexano (g)	
	Mezcla A	C. fenólicos C	Mezcla A	C. fenólicos C	Mezcla A	C. fenólicos C
	340.3	67.13	343.3	82.1	388.7	27.05
Balance B	273.17		261.2		361.65	
Balance B para una temperatura de extracción 76°C para cáscaras húmedas						
	Metanol (g)		Acetona (g)		Hexano (g)	
	Mezcla A	C. fenólicos C	Mezcla A	C. fenólicos C	Mezcla A	C. fenólicos C
	332.1	81.23	325.5	122.41	375.9	47.89
Balance B	250.87		203.09		328.01	

Tabla 24: Balances de la etapa de separación (Rotavapor).

6.7.6 Formulación de resina fenólica

Balance general para la formulación de resina (Método 1):

$$A + B + C = D + E$$



En el primer método entró Formaldehído (A), dato que ya se conoce, Fenoles extraídos de la cáscara (B) los cuales también se tienen y agua (C) lo cual de igual forma se conoce. Además una vez reaccionado el extracto fenólico con formaldehído utilizando los catalizadores correspondientes se midió en peso la cantidad de resina fenólica formulada (D) por lo que ese dato también se tiene. El agua (E) queda en la parte superior de las dos fases que se forman en la reacción, la cual se da por acción del catalizador ácido oxálico, sale del proceso el cual es un dato que no conocemos.

Por lo tanto del balance general despejamos E:

$$D = A + B + C - E$$

Metanol (g)				Balance E
A (g)	B (g)	C (g)	D (g)	
9	10	31	15	35
Acetona (g)				Balance E
A (g)	B (g)	C (g)	D (g)	
9	10	31	13.4	36.6
Hexano (g)				Balance E
A (g)	B (g)	C (g)	D (g)	
9	10	31	13	37

Tabla 25: Balance de la formulación de la resina fenólica.

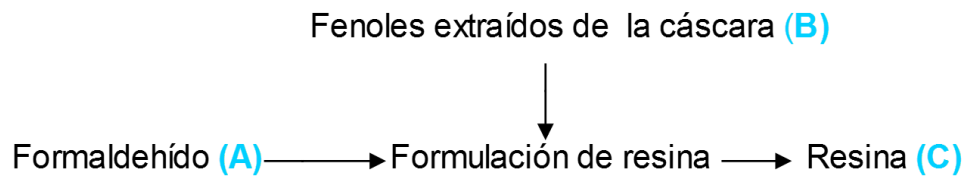
Balance general para la formulación de resina (Método 2):

Para el balance de formulación de resina en el método 2, se conocen todas las variables entrantes y salientes del proceso por los que no se hicieron cálculos; sin

embargo igual que en los casos anteriores el balance general involucrado en el proceso es:

$$A + B = C$$

Tomando en cuenta que en este método se utilizaron como catalizadores NaOH y HCl a temperatura de 70°C y a temperatura ambiente respectivamente.



VII. CONCLUSIONES

- El rendimiento de contenido fenólico presente en las cáscaras de los cítricos depende del método de extracción y/o condiciones presentes en éste, además del disolvente utilizado.
- El mejor sistema de extracción de los compuestos fenólicos es utilizando cáscara húmeda a una temperatura de 76°C.
- El disolvente que presenta mayor rendimiento de extracción de fenoles a partir de las cáscaras de cítricos es la acetona. El hexano por el contrario tiene rendimientos más bajos a pesar que se usó más cantidad de cáscaras en la extracción con este disolvente.
- Se reportó mayor contenido fenólico en la toronja con 57.8g, 78.6g y 9.3g obtenidos de metanol, acetona y hexano. Los que mostraron menor cantidad en peso obtenido fueron la mandarina y el limón criollo.
- Los frutos reportados con menor cantidad de fenoles extraídos tenían un grado de madurez alto por lo que sus niveles de azúcar eran mayor y su nivel de acidez menor, además presentaban suavidad y condiciones menos óptimas en cáscaras.
- Se identificaron algunas características de la resina obtenida entre las cuales se reporta la no miscibilidad de esta, una densidad entre 0.5 y 1.1g/cm³ y una tonalidad rojiza oscura y clara.

VIII. RECOMENDACIONES

- Realizar pruebas agregando como disolvente, etanol (Para comprobar el rendimiento de este en comparación con los utilizados en esta investigación) puesto que el etanol tiene menor costo y es menos toxico para su manipulación.
- Separar los frutos verdes y maduros a fin de tener una mejor apreciación acerca de la incidencia del porcentaje de acidez en el contenido fenólico de las cáscaras de frutos cítricos.
- Implementar el uso de un molino en el proceso luego del secado de las cáscaras procesadas, para obtener harina y valorar el tamaño de partícula en la extracción.
- Añadir más cítricos al proceso e identificar el rendimiento de estos, además de realizar más pruebas por cítrico para apreciar mejor las cantidades de fenoles obtenidas por cada uno de ellos.
- Valorar la resina fenólica obtenida realizándole más estudios a sus características, como por ejemplo: tiempo de gel, fluidez, tamaño de partícula, punto de ignición y temperatura de auto ignición, gravedad específica, puntos de fusión, índice de refracción, entre otros. Para obtener más datos acerca de la calidad de esta.

IX. BIBLIOGRAFÍA

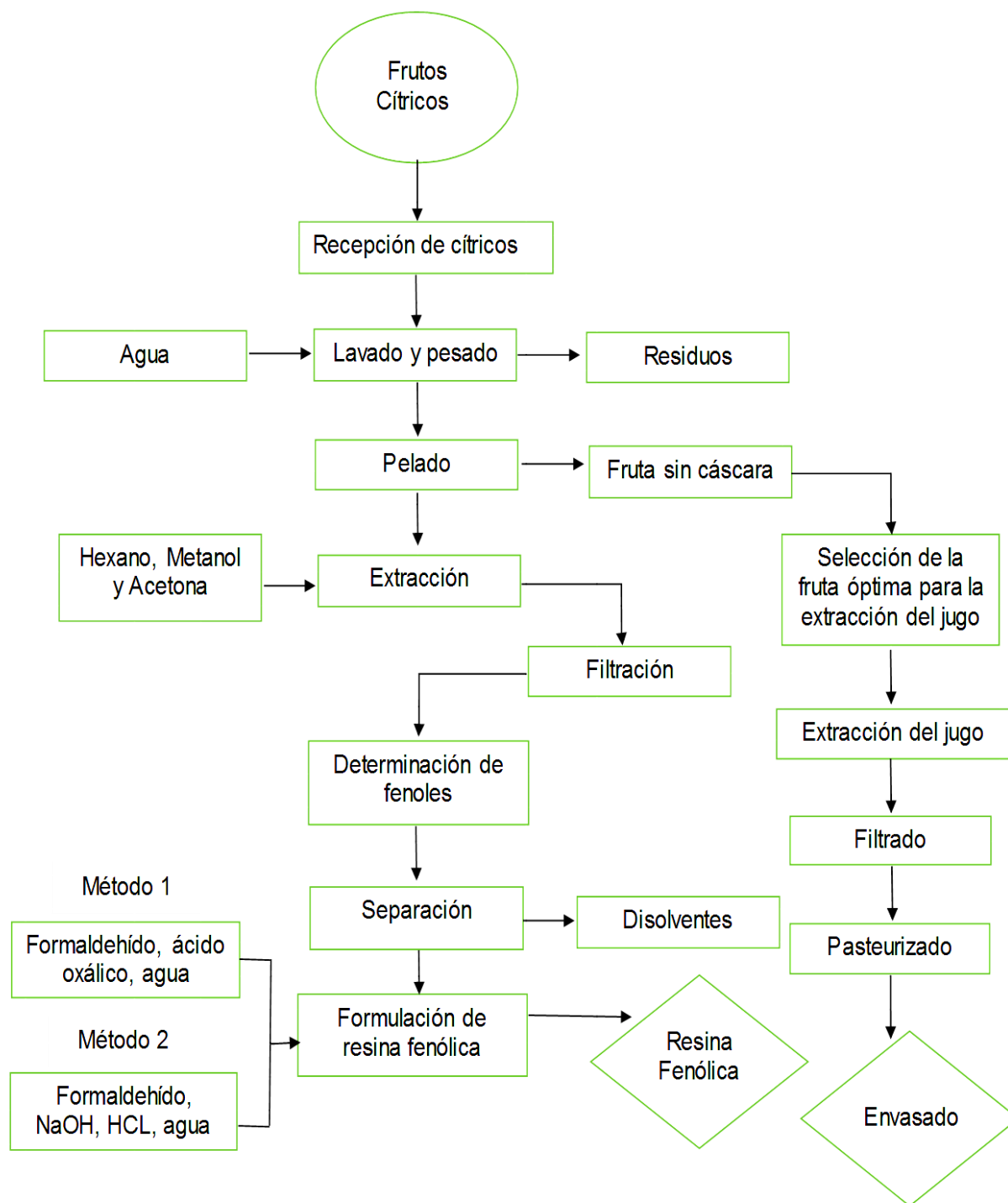
- Autino, J. C., Romanelli, G., & Ruíz, D. M. (2013). Introducción a la Química Orgánica - Primera edición. En J. C. Autino, *Libros de Cátedra* (pág. 207). Buenos Aires, Argentina: 1a ed. La Plata: Universidad Nacional de la Plata, 2013.
- Barcelona, U. d. (02 de 03 de 2017). *UB/ UNIVERSIDAD DE BARCELONA*. Obtenido de Materials: <http://www.ub.edu/cmematerials/es/content/resinas-fen%C3%B3licas>
- Blanco, M. E. (2010). *Extraccion de compuestos fenólicos de las cáscaras de cítricos producidos en México*. México D.F: Escuela Nacional de Ciencias Biológicas.
- Blanco, M. E. (2010). *Extracción de compuestos fenólicos de los citricos. mexico*.
- Blandón, S. (2014). *Manejo agronómico de cítricos en Nicaragua*. Managua: Universidad Nacional Agraria - UNA.
- Bocco, A. C. (1998). Antioxidant Activity an Phenolic Composition of Citrus Peel and Seed Extracts. En A. C. Bocco, *Journal of Agricultural Food* (págs. 2123-2129).
- Brenna.J.G. (1998). *operaciones de ingenieria de los alimentos*. zaragoza Acribia.
- Campos, M. C. (2009). *COMPUESTOS FENOLICOS Y EL MEDIO AMBIENTE*. Matanzas, Cuba: Universidad de Matanzas "Camilo Cienfuegos".
- De la Torre Jaramillo, G. M. (1995). Química Orgánica, modulo. En G. M. De la Torre Jaramillo, *Química Orgánica, modulo. TOMO I* (pág. 251). Bogotá: UNISUR: Editorial Bogotá, 95.
- Ganaderia, M. d. (2013). *Estudio de Oportunidades comerciales de los productos cítricos en el mercado de Nicaragua*. Managua, Nicaragua: INSTITUTO INTERAMERICANO DE COOPERACION PARA LA AGRICULTURA (IICA).
- Gardziella, A. P. (2000). Resinas Fenólicas: Química, Aplicaciones, Estandarización, Seguridad y Ecología - Segunda Edición. En A. P. Gardziella, *Resinas Fenólicas: Química, Aplicaciones, Estandarización, Seguridad y Ecología - Segunda Edición* (págs. 235-250). Mexico: Editorial Springer.

- Geankoplis, C. (1998). *Procesos de transporte y operaciones unitarias*, 3ra edición. Mexico: editorial CECSA.
- Iwasaki, K. (1990). Phenolic foams. En K. Iwasaki, *Phenolic foams: Technical Handbook of Foamed Plastics*. (págs. 169 - 196). Japan: Edited by K. Iwasaki, Joho-Kaihatsu Ltd., Japan.
- Kuljarachanan, T. D. (2009). Evolution of antioxidant compounds in lime residues during drying. En T. D. Kuljarachanan, *Food Chemistry* (págs. 113; 944-949).
- Lacayo, L. N. (11 de Junio de 2013). *Nuevo Diario*. Obtenido de "Cítricos Amenazados": <http://www.elnuevodiario.com.ni/economia/288686-citricos-amenazados/>
- Li, B. S. (2006). Separation and Purification Technology. En B. S. Li, *Extraction of phenolics from citrus peels I. Solvent extraction method* (págs. 182-188.).
- López, M. (6 de octubre de 2013). Tecnología de los Plásticos. *materiales plásticos*. Mexico DF, Mexico.
- M., F. R. (24 de 01 de 2012). cultivo de naranja para jugos. *La Prensa*.
- MAGFOR. (2014). *cultivo de mandarina* . Nicaragua: centro de documentación magfor.
- MAGFOR. (2014). *ficha tecnica del cultivo de limón*. Nicaragua: Centro de documentación magfor.
- MAGFOR. (2014). *ficha tecnica del cultivo de naranja*. Nicaragua: centro de documentación.
- Manfredi, L. B. (2008). *MATERIALES COMPUESTOS A PARTIR DE RESOLES MODIFICADOS Y SU DEGRADACIÓN TÉRMICA*. Mar del Plata – Argentina : Universidad Nacional de Mar del Plata – CONICET .
- Martínez, V. J. (2000). Significado nutricional de los compuestos fenólicos de la dieta. En V. J. Martínez, *Significado nutricional de los compuestos fenólicos de la dieta* (págs. 50 (1): 5-18). Colombia: Archivos latinoamericanos de Nutrición, 2000.
- Morales, I. d. (Enero de 2013). <http://cdigital.uv.mx/bitstream/123456789/32255/1/delossantosmoralesiris.pdf>. Obtenido de <http://cdigital.uv.mx/bitstream/123456789/32255/1/delossantosmoralesiris.pdf>.

- Nájera, P. (2013). Extracción de compuestos fenólicos. *cienciasbiologicas y de la salud*, 19.
- Ochoa, S. H. (2009). *Filtración*. Universidad Autónoma Metropolitana: Planta Piloto de Fermentaciones.
- OFFARM. (Junio 2004). Compuestos fenólicos un análisis de sus beneficios para la salud. *OFFARM*, 81-82.
- P. R., A. J., & R. Pérez, J. R. (Agosto, 2012). Química Orgánica. En A. J. P. R., & J. R. R. Pérez, *Fenoles Parte I - II* (pág. 144). Bogotá, D.C.: Editorial, ESCUELA DE CIENCIAS BÁSICAS, TECNOLOGÍA E INGENIERIA.
- Pérez, G., & Martínez, G. (2001). *Los Flavonoides como Antioxidantes Naturales*. La Habana - Cuba: Centro de Estudios para las Investigaciones y las Evaluaciones Biológicas.
- plásticos, T. d. (octubre de 2013). *Blogspot*. Obtenido de Blogspot.com: <http://www.tecnologiadelosplasticos.blogspot.com/2013/10/resinas-fenol-formaldehído.html?m=1>
- Poljanšek, I., & Krajnc, M. (2005). Characterization of Phenol-Formaldehyde Prepolymer. En I. Poljanšek, & M. Krajnc, *Characterization of Phenol-Formaldehyde Prepolymer* (págs. 238 - 244). Slovenia: Scientific Paper, Acta Chim. Slov., 52.
- Potatov, V. M. (1979). Química Orgánica. En V. M. Potatov, *Química Orgánica* (pág. 206). Moscú: MIR: Publicaciones Moscú, 1979.
- Ramírez, M. Á. (2011). *Taninos y Flavonoides*. Ecuador: UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR - Bioquímica Química.
- Rivera, F. (24 de 01 de 2012). cuktivan naranjas para hacer jugos. *La Prensa*, págs. 12-A.
- Rubio, M. V. (2002). *FORMULACIÓN Y CURADO DE RESINAS FENOL-FORMALDEHÍDO TIPO "RESOL" CON SUSTITUCIÓN PARCIAL DEL FENOL POR LIGNOSULFONATOS MODIFICADOS*. Madrid: UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID.
- SILVA, M. e. (2012). *"DESARROLLO DE TÉCNICAS DE REMOCIÓN DE FENOL CON MATERIALES POLIMÉRICOS IMPREGNADOS"*. Hidalgo, México: UNIVERSIDAD AUTONOMA DEL ESTADO DE HIDALGO.
- St-Onge, M. (2005). Am.J.Clinical.Nutrition. En M. St-Onge, *Dietary fats, teas, dairy and nuts: potential functional foods for weight control* (págs. Am.J.Clinical.Nutrition 81:7-15). Arkansas, United States: 2005. Dietary fats, teas, dairy and nuts: potential functional foods for weight control.

- Toapanta, P. T. (2010). *FENOLES NATURALES*. Ecuador: Universidad Central del Ecuador.
- Wang, Y. C. (2008). The flavonoid, carotenoid and pectin content in peels of citrus cultivated in Taiwan. En Y. C. Wang, *Food Chemistry* (págs. 277-284).
- Weier, E. M. (1979). Botánica 5ª ed. En E. M. Weier, *Botánica 5ª ed* (págs. p. 322-323). EDITORIAL LIMUSA – 1983.
- Xu, G. Y. (2007). Effect of heat treatment on the Phenolic Compounds and Antioxidant Capacity of Citrus Peel Extract. En G. Y. Xu, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* (págs. 330-335).

X. ANEXOS.



Anexo 1: Flujograma de proceso

Anexo 2: Grados Brix y % de acidez de los cítricos usados.

Se hicieron mediciones de los grados Brix, peso y porcentaje de acidez como datos de algunas de las características de los cítricos utilizados. Los datos muestran un aproximado de cada característica medida a frutas individuales:

Fruto cítrico	Grados Brix	% de acidez
Naranja dulce	7 – 12	0.5 – 0.8
Naranja agria	6 – 12	0.4 – 0.7
Limón mandarina	6 – 9	0.4 – 0.6
Limón real	6 – 10	0.4 – 0.6
Limón sin semilla	5 – 7	0.6 – 0.9
Limón criollo	6 – 8	0.5 – 0.9
Mandarina	6 – 10	0.6 – 0.8
Toronja	7 – 11	0.5 – 1.0

Los datos muestran los rangos de algunas características medidas por cada fruto, los cuales muestran que los °Brix en general de las frutas cítricas utilizadas osciló entre los 5 y 12 °Brix, presentando el limón sin semilla los Brix más bajos del resto de cítricos, y la toronja los más altos. Además, el porcentaje de acidez de los frutos utilizados osciló entre 0.4 y 1%.

Anexo 3: Descripción de la materia prima utilizada.

En el mercado tomando como muestra cinco puestos de venta de cuatro mercados de Managua se logró recopilar datos acerca de los frutos cítricos de rechazo, llegando a la conclusión de que se rechazan alrededor del 10% de manera general en los cítricos limones reales, limones mandarina, limones criollos, naranjas, mandarinas, limones sin semilla, toronjas y naranjas agrias; rechazo debido en su mayoría al consumo del producto en contraste con la época de producción, por lo cual se trabajó en general con el fruto de rechazo de existencia en el mercado.



Se muestran algunas de las características físicas de cuatro de los cítricos que se utilizaron en el proceso de extracción de fenoles a partir de esta materia.

Anexo 4: Pesos y cálculos de rendimientos de la extracción de fenoles.

Datos recopilados en peso (g) de la extracción a T = 25°C					
Metanol		Acetona		Hexano	
B.S.	B.H.	B.S.	B.H.	B.S.	B.H.
51.13	68.13	80.72	82.93	18.45	26.64
52.91	65.96	78.93	83.05	19.38	28.33
53.63	67.89	77.59	79.46	20.66	28.18
49.51	68.42	78.42	80.87	20.42	27.56
58.17	68.2	79.66	82.39	18.13	25.98
50.73	64.18	81.2	83.9	17.32	25.61
52.68	67.13	79.42	82.1	19.06	27.05
Datos recopilados en peso (g) de la extracción a T = 76°C					
Metanol		Acetona		Hexano	
B.S.	B.H.	B.S.	B.H.	B.S.	B.H.
76.2	81.95	95.13	122.93	35.28	46.27
76.1	80.34	101.26	121.48	36.1	47.43
75.38	82.11	97.4	121.69	35.75	48.1
75.93	80.57	97.77	122.32	34.67	47.51
74.18	81.6	98.63	122.78	35.59	48.92
74.73	80.81	98.53	123.26	34.17	49.11
75.42	81.23	98.12	122.41	35.26	47.89

Anexo 5: Resultados de las pérdidas en los disolvente.

Pérdidas de disolvente por pruebas durante la extracción a una temperatura de 25°C							
Disolvente	N°	Cáscara (g)	Disolvente recuperado			Rendimiento(%)	
			Inicial ml	Final ml (B.S.)	Final ml (B.H.)	B.S.	B.H.
Metanol	1	200	450	370	350	82.22	77.78
	2	200	450	360	320	80.00	71.11
	3	200	450	360	310	80.00	68.89
	4	200	450	340	335	75.56	74.44
	5	200	450	360	350	80.00	77.78
	6	200	450	380	330	84.44	73.33
	Pérdida promedio de disolvente			361.67	332.5	80.37	73.89
Acetona	1	200	450	340	330	75.56	73.33
	2	200	450	350	340	77.78	75.56
	3	200	450	365	345	81.11	76.67
	4	200	450	350	350	77.78	77.78
	5	200	450	345	345	76.67	76.67
	6	200	450	330	330	73.33	73.33
	Pérdida promedio de disolvente			346.67	340	77.04	75.56
Hexano	1	250	550	450	400	81.82	72.73
	2	250	550	445	230	80.91	41.82
	3	250	550	440	375	80.00	68.18
	4	250	550	450	380	81.82	69.09
	5	250	550	390	370	70.91	67.27
	6	250	550	430	400	78.18	72.73
	Pérdida promedio de disolvente			434.17	359.17	78.94	65.30
Pérdidas de disolvente por pruebas durante la extracción a una temperatura de 76°C							
Disolvente	N°	Cáscara (g)	Disolvente recuperado		Rendimiento(%)		
			Inicial ml	Final ml (B.S.)	Final ml (B.H.)	B.S.	B.H.
Metanol	1	200	450	350	330	77.78	73.33
	2	200	450	350	340	77.78	75.56
	3	200	450	370	360	82.22	80.00
	4	200	450	360	345	80.00	76.67
	5	200	450	365	350	81.11	77.78
	6	200	450	360	350	80.00	77.78
	Pérdida promedio de disolvente			359.17	345.83	79.81	76.85
Acetona	1	200	450	350	320	77.78	71.11
	2	200	450	370	320	82.22	71.11
	3	200	450	360	340	80.00	75.56
	4	200	450	370	350	82.22	77.78
	5	200	450	360	359	80.00	79.78
	6	200	450	380	360	84.44	80.00
	Pérdida promedio de disolvente			365	341.5	81.11	75.89
Hexano	1	250	550	350	350	63.64	63.64
	2	250	550	450	380	81.82	69.09
	3	250	550	420	450	76.36	81.82
	4	250	550	430	400	78.18	72.73
	5	250	550	450	400	81.82	72.73
	6	250	550	380	390	69.09	70.91
	Pérdida promedio de disolvente			413.33	395	75.15	71.82